

作者简介

王敏，1978年2月生，1999年7月获桂林工学院资源环境学院宝玉石鉴定及其工艺专业学士学位；1999年9月到2001年7月攻读中山大学地球科学系矿物、岩石、矿床学专业宝玉石方向硕士研究生；2001年9月提前攻博，为中山大学地球科学系矿物、岩石、矿床学专业博士研究生；2003年曾在香港大学地球科学系进修；2004年底获得博士学位，目前为广州地球化学研究所边缘海重点实验室在站博士后，主攻岩石地球化学方向，主要从事贵金属矿床学研究，主持广东省自然科学基金1项，发表学术论文6篇，其中4篇为SCI、EI和ISTP三大索引收录。



作者简介

孙晓明，1963年9月生，1983年7月毕业于南
京大学地质系矿床学专业；1986年7月毕业于南
京大学研究生院，获硕士学位；1986年9月至
1988年2月为南京大学地科系博士生，1988年
1989年为澳大利亚墨尔本大学地质系中澳联合
养矿床学博士生；1990年7月获中澳联合培养
床学博士学位，1990年9月分配到华东有色地
局研究所，曾任矿床室主任；1992年11月调中
大学地学院，曾先后任副院长、院长、海洋
究中心副主任；1998年和2001年分别为美国
墨西哥矿业技术学院（NMT）和新墨西哥大
透射电镜实验室访问科学家；现任中山大学地
系教授、博士生导师，兼中国矿物岩石地球化
学会理事、广东省矿物岩石地球化学学会副理
长、中国地质学会矿床专业委员会委员，《地
化学》、《矿床地质》、《高校地质学报》
《安全与环境学报》和《Journal of Geosci
ences of China》等学术刊物编委、成矿作
国家重点实验室学术委员会委员，国家重点
础研究项目（973）评审专家，广东省石油学
常务理事等。主持过20余项国家级和省部级
研项目，共出版专著3部，发表学术论文100
篇，其中30余篇为SCI、EI和ISTP三大索引
录，曾先后获国家教委科技进步二等奖（1995）
广东省高校科技进步二等奖（1998），广东省
届"青年科技奖"（1998），中国地质学会第
届"青年地质科技奖"（1995）、江苏省科协"青
科技奖"（1992）等。1994年入选广东省"千
十工程"；1997年入选国家教育部"优秀年轻
师培养计划"；2002年入选"国家教育部跨世
优秀人才培养计划"。近年来主要从事贵金属
床学、成矿流体地球化学、海洋矿产资源和微
地球化学研究，主讲过"矿床学"、"高等矿
学"和"现代同位素地球化学"等课程，培养
究生10余人。

前　言

铂族元素（Platinwm Group Elements，PGE）是全球急缺的具有重要战略意义的矿产资源，许多国家都正在大力开发本土铂族资源，并十分重视铂族金属找矿和成矿理论研究工作。传统的地球化学理论认为PGE只在基性、超基性岩浆阶段形成矿床，但近些年来，欧亚、南北美洲一些国家，特别是我国华南大片地区，在黑色页岩中亦发现了铂多金属矿，它们与基性、超基性岩浆并无直接的时空联系。此种新型铂多金属矿的发现给全球的铂族资源的研究开发增添了新的生命力，并可对PGE的低温地球化学意义提供理论依据。国内外的地学家们对我国华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿的研究工作已取得了相当大的进展，但其中黑色岩系PGE的来源和赋存状态问题仍是悬而未决。同时，华南下寒武统黑色岩系代表了缺氧环境和震旦－寒武纪“生物大爆炸”等重要的地质灾变事件，对此种新型铂多金属矿中贵金属来源和赋存状态问题的研究有助于矿床成因的讨论和矿床的开发，并有助于解开“生物大爆炸”等一系列地质灾变事件之谜。

PGE具有优良特性，被广泛应用于航天航空、汽车、电子、化工、石油、环保等高科技领域。全球铂族元素的资源及生产90%集中在南非和俄罗斯，而目前我国储量仅占世界储量的3‰，至今仍是铂族金属进口大国。一旦资源国的政治、经济发生动荡，将会直接影响到像我国这样的铂族金属消费大国的经济安全（王淑玲，2001；张光第等，2001）。

近几十年来，一些国家在黑色岩系中相继发现了一系列与传统岩浆岩型迥然不同的新型PGE矿床——黑色岩系铂多金属矿（别风雷、孟繁聪，1999），此类型矿的形成与火山或岩浆活动无直接关联，引起了矿床学家的高度重视（涂光炽，2000）。典型的此类矿床有：中国贵州遵义和湖南张家界的Ni－Mo－PGE矿床（Fan D L，1983）、美国肯塔基与石煤共生的Mo－PGE矿（Coveney、Chen N S，1991）、波兰蔡希斯坦的Cu－Ag矿床（Kucha et al.，1993）、加拿大北部育空Ni－Zn矿床（Hulbert，1992）、俄罗斯干谷Pt－Au矿床（季斯特列尔B B，1997）（图1），它们的主要特征见表1。该类矿床广泛分布在欧洲、亚洲、北美洲等世界各地，多产于元古宙至中生代特定的岩石地层中，它们在矿床形态、围岩蚀变和元素共生组合等方面有许多明显相似性：①构造环境缺氧，与裂谷运动或断裂有关（Pasava et al.，1993；邢树文等，2002）；②矿化具有层控性，受含炭黑色页岩岩系控制或与含炭的沉积岩岩系共生，矿体多呈层状分布，有机碳含量高（Coveney et al.，1991；李胜荣，1994；邢树文等，2002）；③后期造山阶段的中－低级变质热液作用参与成矿，如俄罗斯干谷铂金矿床的低盐度热卤水、波兰蔡希斯坦的Cu－Ag矿床高盐度热卤水、华南Ni－Mo－PGE矿床的中高盐度热卤水（Lott et al.，1999；Bechtel et al.，2001；刘洪文，2002；邢树文等，2002；Pasava at al.，2003；Andy et al.，2003）；④矿石中多种元素共生，如Au、Ag、PGE、REE、Ni、Cu、Co、V、Mo、W、Pb、U等，我

国华南以 Ni－Mo 元素组合为主，加拿大育空以 Ni 为主，俄罗斯干谷以 Au 为主，波兰蔡希斯坦则以 Cu 为主等；各类矿床的 PGE 品位有一定差别（表 1），富矿多在交代蚀变带和分散硫化物矿化带或硫化物－硫砷化物矿化带中（邢树文等，2002）；后期表生淋滤作用使它们更加富集（Coveney、Chen N S，1991；Jiang S Y et al.，2003）；⑤据 Re－Os 同位素测年等信息得到加拿大育空的 Ni－Zn 矿床和华南铂多金属矿的 PGE 等成矿元素与黑色页岩同生沉积成矿，且可能富集沉积于成矿早期，在成矿过程中生物化学沉积作用占主导因素（Horan et al.，1994；李胜荣等，2001）；⑥物源多样性，由硫同位素和 Re－Os 同位素数据证明成矿物质来源为幔壳多源性。

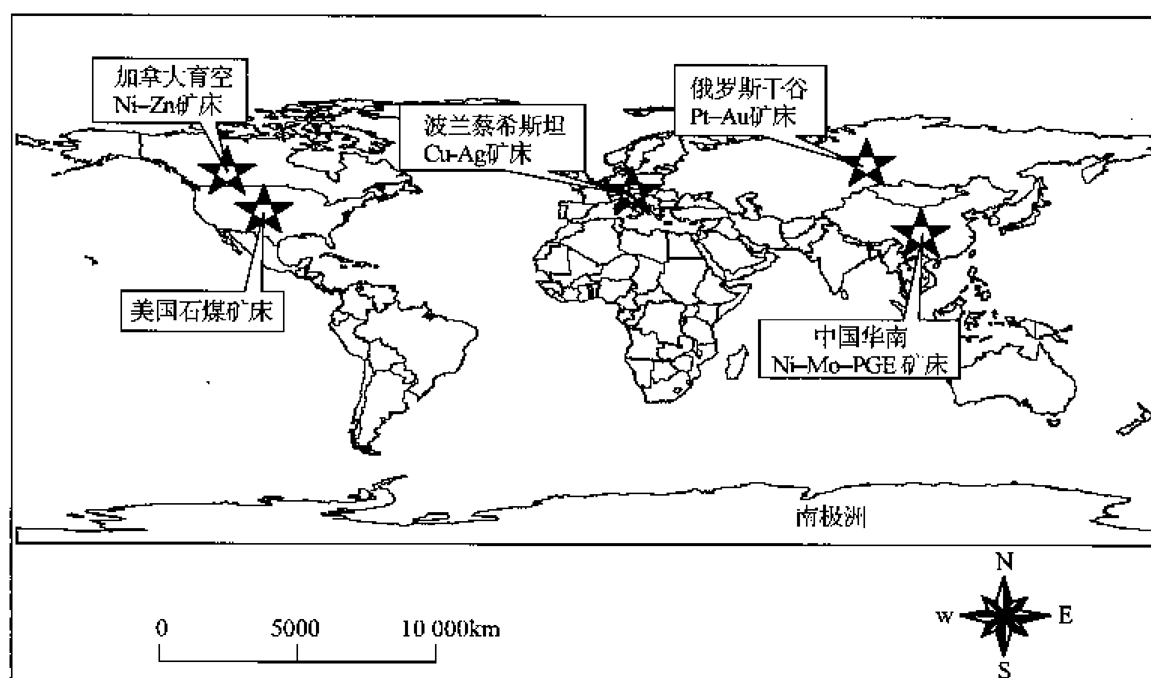


图 1　世界主要黑色岩系 PGE 矿床分布略图

（据 Andy，2003，改编）

Fig. 1　Distribution map of the PGE deposit from the major black rock series in the world

1973 年，范德廉等在华南发现了下寒武统黑色岩系中铂多金属矿化体。其后的研究显示，此套黑色岩系分布广泛，时代跨度很大（从元古宙到二叠纪），特别是下寒武统牛蹄塘组含铂多金属黑色岩系，其中超常富集 PGE 等贵金属元素，含有 1×10^{-6}（PGE＋Au），Ag、Au、Pd、Pt 含量均超出上地壳全岩的 100 倍左右（Fan D L，1983；范德廉等，1987、1991、1998；张爱云等，1987；Horan et al.，1994；叶杰、范德廉，2000、2004；Mao J W et al.，2002；Lehmann et al.，2003），局部亦形成 PGE 工业矿床或矿化体。此套黑色岩系以数十米厚的规模为我国所独有，绵延 1600km，分布于我国南方的滇、川、湘、赣、浙等 10 省区（图 2），具有极大的经济价值和诱人的开发前景。贵州遵义钼矿床是目前世界上唯一从黑色页岩中开采 Mo 的矿床，年产 1000t Mo，平均品位 4% Mo，还含有高达 4% Ni、2% Zn、0.7×10^{-6} Au、50×10^{-6} Ag、0.3×10^{-6} Pt、0.4×10^{-6} Pd 和 30×10^{-9} Ir。类似的矿化体亦产在加拿大育空地区的塞尔温盆地和美国中部地区泥盆－密西西比系黑色页岩建造中（陈永清等，2003）。

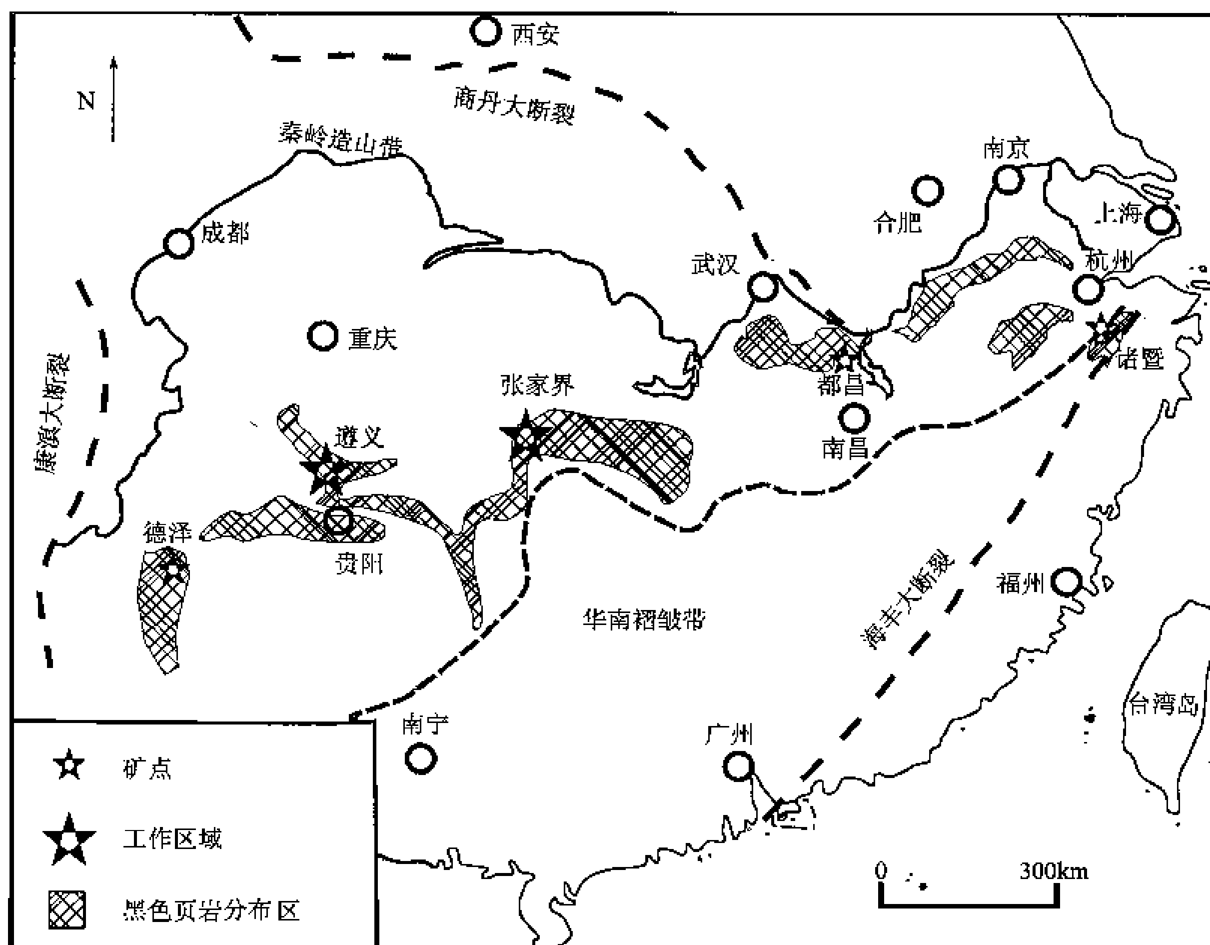


图 2 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿区分布图

（据毛景文等，2001，修改）

Fig. 2 Geotectonic setting and distribution map of the black rock series and the related PGE – polymetallic deposits in South China

国内外地学家们从不同侧面对华南黑色页岩及其中铂多金属矿进行了一系列研究，在地质概况、矿物岩石学和生成环境、成矿作用、形成时代、铂多金属矿成因和来源上已取得一定的进展，对 PGE 的赋存状态等问题则仍存在争议。

（一）成因模式

目前，国内外地学家们根据各自的研究对华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿提出了多种成因模式，其中较有代表性的有以下 3 种：

1. 正常海水同生沉积成因

该模式认为铂多金属矿是生物成矿作用参与下的正常海水同生沉积矿床，成矿物源具 3 种供给模式：海底热泉 + 地外物质、海底火山 + 陆地来源、正常海水。

范德廉（1987）根据铂多金属矿中 Ir 正异常（$11.3\times10^{-9}\sim31.3\times10^{-9}$）和 $\delta^{13}C$ 负异常（$-11.81‰\sim-15.11‰$）以及矿层中存在两组互不相容元素的特殊元素组合（酸性元素组合 Mo、Pb、Zn、B、W、Sn、REE 和基性元素组合 Fe、Ni、V、Cu、PGE），提出了“天体撞击论”。推论太阳系进入银河系星际物质密集区而引起的彗星雨提供了宇宙物质，造成了缺氧环境。她认为 PGE 可能来自地外物质，Mo、Pb、Zn、Cd、Se、V、Te 等可能由海底热泉提供。

表 1　国内外典型黑色岩系铂多金属矿床地质地球化学特征对比表

Table1　Characteristics of geology, geochemistry of the domestic and overseas typical PGE polymetallic deposits

矿床	成矿环境及地层	矿床建造	矿化特征	地球化学特征
俄罗斯 下谷 Pt－Au 矿床	裂谷运动下发展的古生代前陆盆地，缺氧环境（邢树文等，2002）	中、上里菲超群霍莫尔欣组的含碳较高上层部位，岩石主要由细粒石英、绢云母、绿泥石泥质岩和粉砂岩组成。矿物主要有自然金属、黄铁矿等硫化物，少量 Ni、Mo 硫化物、砷化物和硫砷化物等组成。Pt：$0.1\times10^{-6}\sim10.4\times10^{-6}$；有机质含量 2%～7%	矿体呈浸染、巢状－细脉状和脉状石英－碳酸盐－硫化物分布。铂族矿化处于金矿化之前的热液交代期（邢树文等，2002）	$\delta^{13}C_{有机}$：－11.64‰～28.7‰， $\delta^{13}C_{碳酸盐}$：－0.66‰～－8.68‰， $\delta^{18}O$：19.6‰～24‰， $\delta^{34}S$：3.6‰～15.3‰
波兰 蔡希斯坦 Cu－Ag 矿床	裂谷运动下发展的二叠系盆地，缺氧环境，无火山作用（Pasava，1993）	上部为膏盐层（硬石膏＋盐），中部为灰色方解石质白云岩、白云质灰岩、黑灰色白云岩、黑灰色白云质页岩、黑色页岩（＜0.2m）；下部为灰色条带状白云岩和白色砂岩；中部富贵金属（Au：$1\times10^{-6}\sim3000\times10^{-6}$），碳铀钛矿、磷酸岩相铂族元素含量高（Pt：$20\times10^{-6}\sim340\times10^{-6}$，Pd：$30\times10^{-6}\sim1000\times10^{-6}$）；有机质含量 0.3%～30%（Kucha et al.，1993）	硫化物呈细脉－浸染状分布，矿化侧向分带向外依次是：赤铁矿→辉铜矿→斑铜矿→黄铁矿→方铅矿→闪锌矿→黄铁矿。贵金属分布受氧化还原界面控制	在黄铁矿和有机结核的边缘 $\delta^{34}S$ 为＋3.7‰，核心为 10.2‰，显示有幔源硫加入
加拿大 育空 Ni－Zn 矿床	裂谷运动下发展泥盆系盆地，缺氧环境，无火山作用（Pasava，1993）	中－上泥盆统的黑色泄泥页岩中，在其与奥陶－志留系德河群钙质笔石页岩的接触面上数十米处。硫化物层厚 0.4～10cm，产于磷酸盐质燧石段的底部；之下是 3～20m 厚的球状灰岩。硫化物主要呈薄的、不连续纹层的角砾化碎屑及带球状体的形式产于硅质黄铁矿基质中	硫化物层已部分或完全黄铁矿化，还有黄铁矿碎屑、有机质和磷酸钙	硫化物的 $\delta^{34}S$：－15.1‰～－4.9‰，Re－Os 同位素数据证明成矿物质多来源，铂族元素富集于成矿早期，约 360Ma（Horan et al.，1994）。Pt：$0.15\times10^{-6}\sim0.62\times10^{-6}$，Pd：$0.01\times10^{-6}\sim0.3\times10^{-6}$，Ni：5.8%，Zn：1%（Pasava et al.，2003）
美国 肯塔基富 Mo、PGE 石煤矿床	裂谷运动下发展宾夕法尼亚系盆地，缺氧环境，无火山作用（Pasava，1993）	肯塔基的石煤矿与中国贵州－湖南的黑色页岩特征类似，拥有大面积的喀斯特地形，其有机碳含量高	肯塔基的 PGE 与石煤共生	肯塔基的 Mo 含量异常丰富，处于富碳地层。Mo：$10\times10^{-9}\sim1000\times10^{-9}$，Pt：$210\times10^{-9}$，Pd＜$20\times10^{-9}$，Ir：$1.0\times10^{-9}$（Fan D L.1983；李胜荣等，2002b）
中国 贵州－湖南 Ni－Mo－PGE 矿床	裂谷运动下在晚古生代末发展起来的盆地，缺氧环境，无火山作用（Pasava，1993）	矿层位于下寒武统牛蹄塘组，与下伏震旦纪厚层白云岩呈不整合接触。岩石序列由下往上为：黑色含磷质重晶石岩－黑色硅质岩－含结核的磷块岩－富铂多金属的镍钼硫化物层－厚层黑色页岩（李胜荣等，2002）。硫化物层厚度变化很大，一般为 20～30cm，遵义黄家湾矿区可达 2m（李胜荣等，2002；Mao J W et al.，2002）。Mo：4%，Ni：4%，Au：0.7×10^{-6}，Pt：$0.01\times10^{-6}\sim0.69\times10^{-6}$，Pd：$0.4\times10^{-6}$，有机碳含量可达 11.98%，来源于藻类、海绵骨针、双壳类节肢动物等低等生物（Coveney，Chen N S，1991；张爱云等，1987；梁有彬、朱文凤，1995；梁有彬等，1998）	硫化物呈透镜体、条带状分布于黑色页岩中。黄铁矿矿化为主，多期次矿化，伴有磷酸盐矿化	结核状黄铁矿内部和边部的 $\delta^{34}S$ 变化很大，分别为－10.2‰和 0‰～－3.7‰（Coveney，Chen N S et al.，1991），$\delta^{13}C$：－11.8‰～－15.11‰（范德廉等，1987）；δO（PDB）：－4.45‰～－5.35‰（吴朝东，2002）。Re－Os 同位素数据证明成矿物质多来源，铂族元素存在于成矿早期，成矿年龄约为（541±11）Ma（Jiang S Y et al.，2003；毛景文等，2001；李胜荣等，2002；Mao J W et al.，2002）

张爱云等（1987）研究认为早寒武世的大规模火山活动使海平面上升引发海侵作用，在缺氧还原环境中，微生物降解生物有机体，耗氧、释放 CO_2，还原生成 S^{2-}，提供硫源及维持还原环境。生物有机质吸附、释放、聚集 V、P 等微量元素。海底火山喷发带来 PGE 等金属元素，随环境（温度、压力、氧逸度等）的变化，形成不同的配合物搬运迁移、沉积、再分配，最后随有机沉积物堆积成矿。他们推论华南黑色岩系铂多金属矿为正常海水沉积成矿，其中生物沉积作用占主导因素。

梁有彬等（1995）认同张爱云的生物作用观点，并认为 PGE 富集除了与硫化物有关之外，还与炭质吸附有关。他们根据黑色页岩中既存在基性、酸性元素组合又有陆源稀土和火山碎屑物质的硅质岩组合，推断铂多金属矿是多物源的；他们还认为在相同地质作用条件下，水体处于相对宁静的低洼沉积盆地中富集成矿，属同生沉积。

毛景文等（2002）认为正常海水为 PGE 等铂多金属矿的来源，根据海水的 PGE 等微量元素配分曲线与其所测试的 PGE 配分曲线相似；所测的硫化物层的 Au/Pt、Pt/Pd 比值近似于正常海水的相关比值。

2. 海底热水喷流成因

该模式认为铂多金属矿与海底喷气（流）作用有关，沿断裂构造搬运沉积成矿，成矿物源分别由深部岩浆岩、基性－超基性岩和生物有机质供给，成矿后期还经历了表生淋滤作用。该观点主要依据：①Coveney 等（1991）发现大坪矿层下盘围岩中的石英脉体，推测其为成矿“喷气通道”和成矿物源的底部补给通道（Coveney、Chen N S，1991；Pasava et al.，1993；Murowchick et al.，1994；李有禹等，1994b）；②Lott 等（1999）测得矿层和矿层之上黑色页岩中石英和矿层之下白云岩脉流体包裹体的均一化温度（T_h）和盐度，推测成矿流体的温度和盐度（w_{NaCl}）分别为 61～187℃和 0.4%～21.6%；③Murowchick 等（1994）据硫同位素研究提出，生物还原海水硫酸盐为遵义、张家界两个喷流沉积盆地提供了大量的硫源；④李有禹（1994～1997）、易发成（1996）、李胜荣等（1996）、鲍振襄等（2001）研究得出，微量元素 As、Se、Ba 的富集与海底喷流作用有关；硅质岩是典型的喷气岩，$\delta^{18}O$ 平均值为 19.98‰，具热水沉积特征；矿层的稀土元素模式和海相沉积岩的分析更符合海相喷流物质稀土特征的模式；矿层中 PGE 含量大大超过正常海水沉积，可能为海底喷流沉积；⑤矿石的胶体状组构特征代表了快速的堆积速度，符合喷流成矿的特征（李有禹等，1994b）。

3. 海相热水多阶段成因

张光弟等（2002）继海底喷流成因提出之后，综合前人研究成果和黑色岩系中铂多金属矿的多方面特征，提出了沉积作用叠加海底喷流的多阶段成因模式；认为 Ni、PGE、Co、Fe 来自热液对深部基性－超基性岩的汲取，Cu、Pb、Zn 来自热液对基底盖层震旦系白云岩的萃取，Mo 富集于藻类生物残体。

（二）PGE 、Au 的赋存状态

前人研究显示，俄罗斯千谷的铂金矿床的铂族矿物主要以自然铂和 Pt－Fe－Cu 的金属固溶体（陈永清等，2003）或有机金属配合物形式存在（Mitkin et al.，2000）；核子微探针研究显示加拿大育空的 Selwyn 盆地黑色页岩中的 Pt、Au 可能以亚微粒子包体的形式存在于 Fe－Ni 硫化物中（Orberger et al.，2003）；X 射线光电子能谱显示出金在碳质中以

不带电状态（Au^0）存在，这意味着碳粒富集呈金属（自然）状态的金，但金粒可能极细，被碳粒活化表面吸附，不排除Pt族元素亦属类似情况。波兰蔡希斯坦的Cu－Ag矿床中的Pt和Ir多以混合物形式存在于含铂自然金中，少数以金属有机化合物出现；Pd的矿物相较多，主要有自然钯、钯的砷化物和硫砷化物等（Kucha et al.，1993）；Fan（1983）在贵州遵义的新土沟发现了含银的自然金，并应用相关分析方法分析了我国华南黑色岩系中PGE与其他元素间的相关性，分析结果表明了Pt、Pd、Au与Ni、Mo、Se、Ti等关系显著；李胜荣（1994）利用同步辐射X荧光分析（SXRF）得到PGE可能主要以几微米或纳米级的自然元素矿物或金属合金形式存在，在硫化物中相对集中；Pasava等（1993）对加拿大、捷克及我国华南富金属黑色岩系PGE统计分析亦表明了PGE与Se、Ni、Au、Mo、Cu、As等关系密切；梁有彬等（1995）提出镍钼矿石中的炭质所含的Pt和Pd可能呈有机金属化合物的形式被炭质吸附；梁有彬等（1995）、鲍振襄（1997）认为镍钼金属硫化矿物中的Pt和Pd有可能呈微细粒或显微细粒级的独立矿物被包裹于硫钼矿、二硫镍矿等主要镍钼硫化矿物中；张光弟等（2002）指出PGE在还原条件下容易从高价离子状态被还原成金属原子或金属合金纳米级胶体粒子，并有可能呈吸附态赋存于Mo、Ni矿物和黄铁矿中。相对于国外同类矿床，我国在黑色岩系铂多金属矿中贵金属赋存状态的研究还较少。

针对上述存在问题和争论，著者在国家自然科学基金等资助下，在前人工作基础上，主要选取张家界和遵义黑色岩系的铂多金属矿层及其围岩黑色页岩、磷块岩为研究对象，运用一系列现代分析测试技术和统计方法针对华南黑色岩系铂多金属矿的岩石地球化学、有机地球化学、成矿流体地球化学和PGE、Au、Ag等贵金属元素的赋存状态及其来源进行了较为系统的研究，并对铂多金属矿的成因和成矿模式进行了探讨，取得如下主要成果和认识：

（1）华南下寒武统黑色岩系沉积于边缘海环境局限盆地中，其成矿受断裂控制，各矿点均沿断裂平行分布，分布区域岩浆活动微弱，仅有武陵期的基性－超基性岩、雪峰期的花岗岩和加里东期的金伯利岩、偏碱性超基性岩为代表的岩浆构造活动。此套富C、P的黑色岩系岩石序列由下往上为：震旦系白云岩及古风化壳层、寒武系黑色含磷质结核重晶石岩、寒武系含磷质黑色硅质岩、寒武系黑色磷块岩、寒武系富Ni－Mo－PGE黑色页岩矿层、寒武系“多元素矿化”黑色页岩、寒武系黑色页岩等。

（2）华南黑色岩系铂多金属矿的成矿阶段分为3个阶段，即石英－黄铁矿阶段、黄铁矿阶段、碳酸盐－多金属硫化物阶段，其中后两者为主要成矿阶段。铂多金属矿石中含有多种硫化物：胶状硫钼矿、黄铁矿、针镍矿、黄铜矿、辉砷镍矿、黝铜矿等。其中以形态多样的黄铁矿最为典型，除立方体、五角十二面体晶形外，还有草莓状、球体状、网脉状、竹节状、聚晶大颗粒及小颗粒状的黄铁矿。黄铁矿的Co/Ni比值显示其均为沉积成因，并经受了后期热液改造。

（3）华南黑色岩系的岩石地球化学信息指示铂多金属矿的成矿过程经受了热液成矿作用：①铂多金属矿层及其围岩黑色页岩、磷块岩样品在其$Al_2O_3-SiO_2$图解上多落于热水成因区；②黑色页岩、铂多金属矿石与其下伏磷块岩中稀土元素δEu的平均值分别为0.70、0.93、1.32，显示成矿过程中可能有强还原性热水的参与；③黑色岩系中微量元素如Mo、As、Sb、Pb、U、Ba、Cs较为富集，其浓度克拉克值为$n \sim n\times10^3$；指标参数均

反映出此套沉积物和正常沉积物不同，如 U/Th 比值远大于 1，Sr/Ba 比值大于 0.04，为典型的热水沉积物特征。

（4）铂多金属矿石及其围岩黑色页岩、磷块岩中的有机碳（TOC）含量最高可达 14.335%，指示有机质在成矿过程中起到重要作用。可溶有机质总体反映出高饱和烃、非烃和低芳烃的族组分分布特点；正构烷烃具有碳数范围集中于 $C_{14}-C_{31}$、前单峰、主峰碳数高（C_{16}或 C_{18}）和奇偶优势不明显的特点；无论是正构烷烃、类异戊二烯烃、还是甾烷、三环萜烷、藿烷、卡达烯等均指示物质来源于寒武纪海中的菌藻类、浮游生物，沉积环境为还原环境；沉积过程中经受热液作用；成熟度参数指标和不可溶有机质——干酪根类型为Ⅳ型惰性组分均反映出有机质演化程度较高；有机质演化程度和成岩的埋藏深度、热液作用程度有关，铂多金属矿石所受的热液作用最为强烈，磷块岩次之，黑色页岩最弱，出现部分层位有机质成熟度倒置现象；铂多金属矿石及其围岩干酪根的 $\delta^{13}C$ 范围小，为 $-32.36‰ \sim -26.52‰$，表明有机质的来源较为一致，且沉积于有机质产率高的浅水环境；预富集于有机质的铂多金属元素随着有机质在热演化过程中的消耗、缩聚，浓缩富集于残余有机质——干酪根中，铂多金属矿石干酪根的 PGE、Au 等元素的配分最高。

（5）铂多金属矿石及其围岩的 PGE 组合以富集 Os、Rh、Pt、Pd 为特征，PGE 的原始地幔配分曲线显示为“W”型。华南各矿区的铂多金属矿石的 PGE 平均含量高达 212.76×10^{-9}，远远高于其上覆黑色页岩及下伏磷块岩、硅质岩、碳酸盐岩。矿石中超常富集的 PGE 主要赋存在干酪根和黄铁矿中，干酪根的 PGE 平均含量高达 2556.51×10^{-9}，为对应全岩 PGE 含量的 37.61 倍；黄铁矿 PGE 平均含量高达 776.89×10^{-9}，为对应全岩 PGE 含量的 11.43 倍。PGE 的来源与地外物质、原始地幔无关，可能来自循环流体对基底隐伏的武陵期基性侵入岩（基性－超基性岩浆）的水/岩反应并与海水混合平衡形成的含矿热液；铂多金属矿石的 PGE 可能来自含铬铁矿的层状侵入岩，其 IPGE（以 Os 为主）值异常高。高分辨率的透射电镜（HRTEM）研究显示超常富集的 PGE、Au 可能以不可见有机、无机结合态和吸附态赋存于干酪根、黄铁矿等硫化物及其他矿物中。

（6）华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中存在两种不同体系的流体包裹体，Ⅰ类为具中低盐度和 $NaCl-H_2O$ 体系者，其均一温度介于 106.9～286.4℃，盐度（w_{NaCl}）为 0.8%～21.8%（eq）；Ⅱ类为具中高盐度和 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系者，其均一温度为 120.1～269.6℃，盐度（w_{NaCl}）介于 11.4%～31.4 %（eq）之间。Ⅲ类流体包裹体在此类矿床是首次确定。铂多金属矿层和其下伏磷块岩中碳酸盐石英网脉的流体包裹体代表主成矿期流体，其均一温度峰值为 170℃左右，平均成矿压力为 1～2MPa，成矿深度为 100～200m。盐度（w_{NaCl}）具双峰式特征，峰值分别为 27%～31%（eq）和 4%～6%（eq）；矿层之上碳酸盐石英脉中的流体包裹体可能代表了晚期成矿流体，其均一温度多为 130～170℃，盐度（w_{NaCl}）峰值在 12%～14%（eq）。主成矿期成矿流体的 $^{3}He/^{4}He$ 为 $0.43\times10^{-8}\sim26.39\times10^{-8}$，R/Ra 介于 0.003～0.189 之间，$^{40}Ar/^{36}Ar$ 为 258～287。惰性气体同位素地球化学示踪结合流体包裹体显微测温结果显示，成矿流体为 $CaCl_2-NaCl-H_2O$体系盆地热卤水和 $NaCl-H_2O$体系正常海水的混合水。

（7）新元古代到早寒武世，位于华南克拉通南缘的加里东冒地槽接受了巨厚的细粒碎屑岩和碳酸盐岩等沉积物，其中盆地热卤水在不断增厚的上覆沉积物挤压下，顺地层侧向迁移，并从地层中吸取 Ni、Mo、V 和 PGE 等成矿元素，形成中高盐度的 $CaCl_2-NaCl$

$-H_2O$ 体系成矿热卤水。Pt^{3+} 等离子可能分别以有机或无机配合物方式在热液中迁移，并沿着沉积岩中的微裂隙向上运移与 NaCl $-H_2O$ 体系的海水接触。流体混合作用改变了成矿流体物理化学条件，并进而导致其中的 Ni、Mo、V 和 PGE 等成矿元素沉淀，最后在早寒武世（541.3 ± 16Ma）形成黑色岩系铂多金属矿。在该矿层下伏磷块岩中常见的近乎垂直切割地层的碳酸盐石英网脉可能代表了盆地热卤水上升的通道。在铂多金属矿形成之后，由于后期构造作用的影响，在矿层之上局部形成了后期碳酸盐石英脉。铂多金属矿为“盆地热卤水沉积成因”，其成矿作用为早期的岩浆岩构造作用 - 热液成矿作用 - 同生沉积作用 - 生物有机成矿作用，并可能有后期的表生淋滤作用叠加。

本项研究工作得到国家自然科学基金（编号：40173025、49928201、40343019）、国家重点基础研究发展规划（973）项目（编号：2002CB412610）、中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放课题（编号：OGL - 200301）、中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金（编号：2003015）和教育部国家重点实验室访问学者基金的联合资助。

中国科学院贵阳地球化学研究所胡瑞忠研究员和罗泰义研究员、贵州省织金县国土资源局姜华科长、湖南省张家界市国土资源局黄总工等对项目的野外地质调查工作提供了诸多的方便和大力帮助；美国威斯康星大学地质地球物理系徐惠芳博士、香港大学地球科学系周美夫博士和研究实验室傅晓研究助理、中国科学院贵阳地球化学研究所李荪蓉高级工程师、中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室彭平安研究员、卢家烂研究员、卢鸿博士、于赤灵老师、张惠之老师和激光拉曼实验室王英女士，国土资源部河南省地质研究所郑州岩矿测试中心姚文生高级工程师、山东地质科学实验研究所沈昆老师，中山大学测试中心赵文霞老师和李晓燕老师、中山大学地球科学系翟伟博士等对本书中样品测试分析给予了热心指导和无私帮助；沈昆老师、卢鸿博士、李超博士对部分章节的撰写亦提出了宝贵的意见；香港大学漆亮博士、宋谢炎博士、罗炎博士在王敏于香港大学做实验期间给予了热心的照顾和帮助。中国科学院广州地球化学研究所夏斌研究员和国土资源部矿产资源研究所毛景文研究员对本书的写作提供了许多宝贵的意见，在此一并表示深深的谢意！

作 者

2006 年 9 月于广州康乐园

目　次

Contents

第一章　区域地质和矿床地质地球化学概况

第一节　区域地质概况

华南扬子克拉通是加里东早期冒地槽的一部分（任纪舜，1991）。华南下寒武统的黑色岩系分布在扬子克拉通南缘，富含 Ni、Mo、As、Ba、PGE、REE 等有用元素，横跨我国南方的滇、川、湘、赣、浙等 10 省区（图 2），东西绵延长达 1600 多千米。项礼文等（1981）划分其沉积盆地属于相对活动的扬子陆棚海与江南边缘过渡地带，早古生代为陆架海近滨－斜坡环境发育的局限滞流盆地（李胜荣，1994）。在盆地中，沉积了一套牛蹄塘组硅炭泥质页岩以及粉砂泥质页岩建造，厚约 26～150m，以高碳、高磷、富有机质为特征，总有机碳（TOC）最高可达 11.98%，赋矿地层为下寒武统牛蹄塘组富贵金属黑色岩系（别风雷、孟繁聪，1999），该岩系假整合覆于震旦系白云岩之上。

黑色岩系在区域上明显受到北东东向的深大断裂如松桃－独山深断裂的影响。在贵州和湖南境内分别表现为贵州松林穹窿（图 1－1）（曾明果，1998）或湖南（花垣－慈利）线形分布的北东东向基底深大断裂控制（图 1－2）。Chen 等（1989）据华南黑色岩系主要呈北东东向分布的特点，提出该岩系可能受基底深大断裂控制的观点（Conveney、Chen N S，1991；Conveney et al.，1992a、1992b；李有禹，1995）。在黑色岩系分布区，没有明显的火山活动，仅出露元古宙武陵期代表的地槽发育阶段岩浆岩，震旦纪雪峰期以基性岩及花岗岩类为代表的地槽回返阶段岩浆岩以及加里东期以金伯利岩和偏碱性超基性岩类为代表的地台演化阶段岩浆岩。该岩系沉积厚度比较大，岩性变化比较小，多为细粒碎屑岩和碳酸盐岩（李胜荣，1994）。由于缺少明显的火山岩组合，该岩系似乎更可能存在于被动大陆边缘裂陷槽或弧后盆地（毛景文等，2001）。

在中国境内，这套黑色岩系最为典型的矿化体有贵州遵义地区下寒武统黑色岩系铂多金属矿化体（Conveney、Chen N S，1991；刘凤山、王登红，2002）和湖南张家界地区铂多金属矿化体（李有禹，1995；鲍振襄、陈放，1997a；鲍振襄，1997b）。

第二节　贵州遵义和湖南张家界铂多金属矿

一、矿区地质背景

1. 遵义矿区

遵义在区域上属上扬子准地台东部，遵义的铂多金属矿区均位于贵州北部由下寒武统

形成翼部的松林穹窿构造西北翼，此穹窿处于北东东向延伸的松林－岩孔弧形构造的北段，隶属黔中隆起东北侧的娄山褶皱带（曾明果，1998）。作者在遵义勘查了3个较为有代表性的铂多金属矿区，包括中南村、新土沟和黄家湾矿区。其中，黄家湾矿区位于遵义县以西20～25km，东起米筛井，经杉树村、南宫坝、转北西向延伸10km至山木垭，矿区面积约$20km^2$。新土沟铂多金属矿区矿床分布于黄家湾矿区东部15km的背斜东翼（曾明果，1998）。中南村矿区邻近黄家湾矿区，处于偏东部地区。

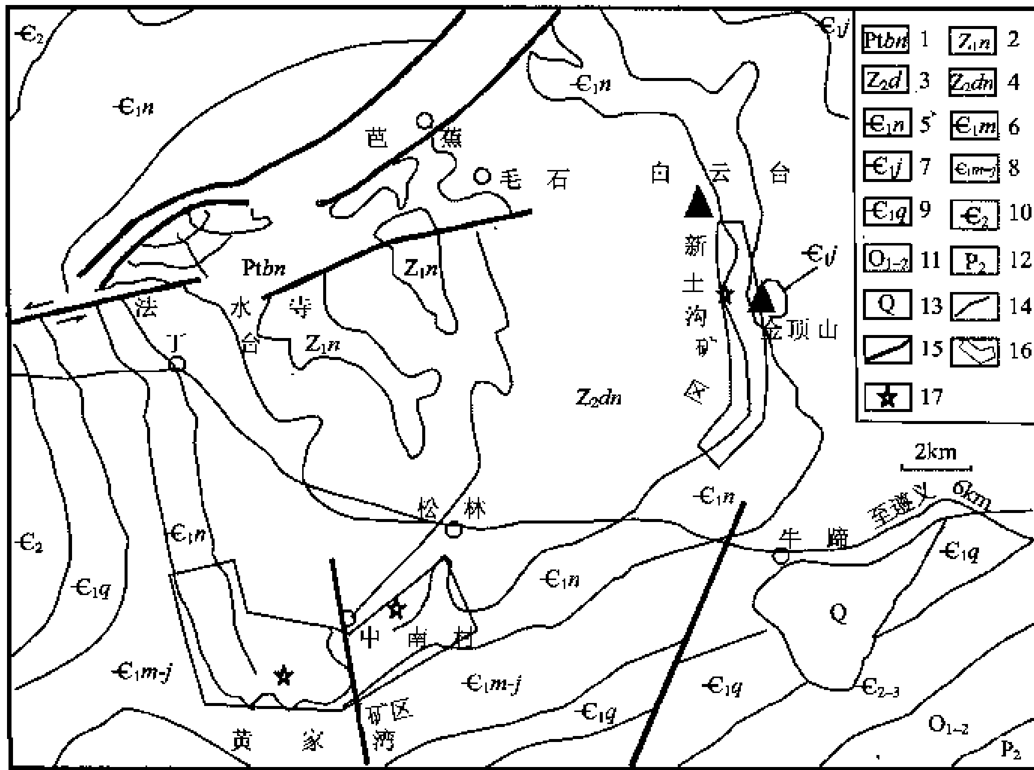


图1－1 遵义铂多金属矿区分布图

（改编自曾明果，1998）

Fig. 1－1 Geotectonic setting and distribution map of the PGE－polymetallic deposits in Zunyi

1—古元古界板溪群；2—南沱组杂砾岩；3—陡山沱组炭泥质岩及白云岩；4—灯影组白云岩；5—牛蹄塘组石煤多金属泥质岩；6—明心寺组炭质泥岩；7—金顶山组粉砂岩及泥岩；8—明心寺金顶山组并层；9、10—下寒武统清虚洞组泥质白云岩；11—中、下奥陶统；12—龙潭煤系；13—第四系；14—地层界线；15—断层；16—矿区；17—采样地点

2. 张家界矿区

张家界矿区位于扬子准地台东南缘的上扬子台褶皱带与江南地轴的结合部位。区域构造主要为北东向古丈复背斜，轴部地层为元古宇板溪群浅海相碎屑变质岩。北东向的花垣－慈利深大断裂通过本区，对区内的地层分布、成矿作用具有控制意义。岩浆活动微弱，仅在古丈龙鼻嘴一带下震旦统江口组内夹有橄榄玄武岩、辉绿岩及橄榄辉石岩体等。这些岩体为弧后盆地火山活动作用的产物。湘西北黑色岩系中成矿带长达180km，宽40km，东北延伸到湖北境内，西南进入贵州（鲍振襄等，1997a、1997b、2001）。在张家界，作者勘查了大坪、后坪、柑子坪这3个有代表性的铂多金属矿区（图1－2）。张家界铂多金属矿区主要分布在天门山－黄洞复式向斜构造的两翼，后坪、柑子坪位于向斜的北翼，大坪位于向斜的南翼（梁有彬、朱文凤，1995；梁有彬等，1998）。

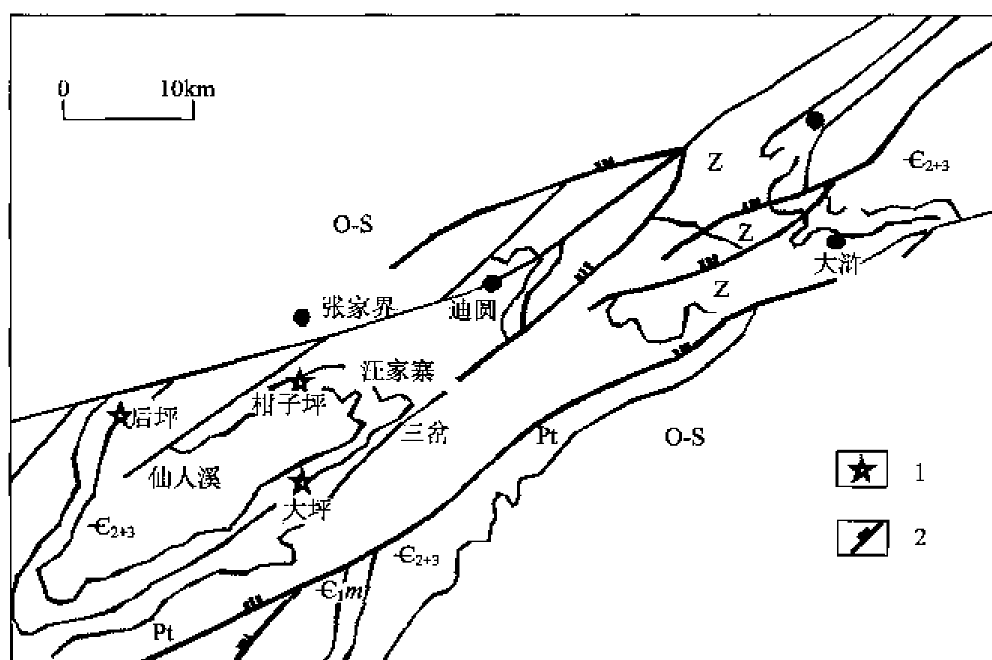


图 1-2 张家界铂多金属矿区分布图

（修改自鲍振襄，1997b）

Fig. 1-2 Geotectonic setting and distribution map of the PGE-polymetallic deposits in South China

1—采样区域；2—断裂；Pt—板溪群；Z—震旦系；$\epsilon_1 m$—下寒武统木昌组；

ϵ_{2+3}—中、上寒武统；O-S—奥陶-志留系

二、岩性序列

遵义和张家界地区下寒武统牛蹄塘组黑色岩系的地层层位和岩石组成在不同地区有所变化（图 1-3），从下向上大致变化如下：震旦系白云岩及古风化壳层、寒武系黑色含磷质结核重晶石岩（0~0.3m）、寒武系含磷质黑色硅质岩（0~0.4m）、寒武系黑色磷块岩（0.5~1m）、寒武系富 Ni-Mo-PGE 黑色页岩矿层（0.2~0.3m）、寒武系“多元素矿化”黑色页岩（1~2.5m）、寒武系黑色页岩（20~30m）等。其中 PGE、Au 等贵金属主要赋存于寒武系富 Ni-Mo-PGE 黑色页岩矿层中。

在张家界大坪矿区观察到富 Ni-Mo-PGE 黑色页岩矿层的下伏地层寒武系磷块岩中，常可见到众多宽仅数微米、垂直切割地层的后期碳酸盐矿物和石英网脉（图版 I-1），它们可能代表了 PGE 多金属矿成矿流体的通道，上述脉体在矿层之上并未发现。在黄家湾矿坑剖面观察到部分矿层上部黑色页岩中夹平行分布的碳酸盐矿物和石英脉体（图版 I-2），可能为成矿热液上升过程中沉淀生成。

三、矿体形态产状、规模

华南寒武系富 Ni-Mo-PGE 黑色页岩矿层形态呈似层状平行页岩展布，单层或多层覆盖于磷块岩或含磷结核之上，矿层与顶底的炭质页岩的界线明显。矿层在数千米范围内基本连续，一般厚 0~0.3m，最厚处可达 2m（黄家湾矿区）（曾明果，1998；毛景文等，

2001）。据鲍振襄等（2001）报道，在湖南后坪见筒状特富矿体，其直径仅30~50cm。

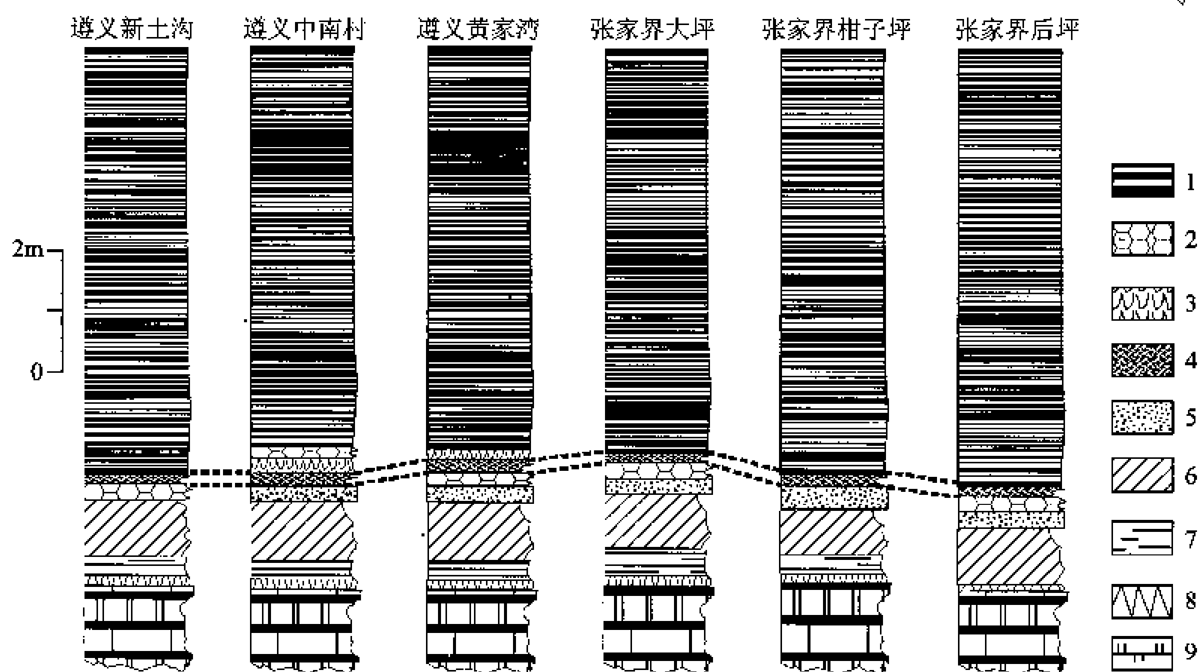


图1-3　华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿区剖面图

Fig. 1-3　Profile of PGE polymetallic deposits of the Lower Cambrian black rock series of South China

1—黑色页岩；2—磷结核层；3—片理化黑色页岩；4—Ni-Mo-PGE矿层；5—硅质岩层；
6—磷块岩层；7—重晶石层；8—风化层；9—震旦系白云岩层

四、矿石结构构造特征

Ni-Mo-PGE矿石结构构造具多样性，大致可划分为3种类型：

（1）与沉积-成岩作用有一定成因联系的结构构造。在大多数矿体中，不但可见矿石与围岩一样具有典型的层理构造（图版Ⅰ-3），而且还可见与碳酸盐岩相似的结构构造，如条带状、纹状、内碎屑（图版Ⅰ-7）、沉积韵律、生物残余等构造和碎屑结构、环带、结核、黄铁矿的草莓状、双层及多层、球状、交代生物残体的竹节状结构（见后文详述）等。

（2）与热液的交代充填作用有关的结构构造。除具沉积-成岩特征的结构构造外，矿石中还具有脉状、团块状构造和自形晶、半自形晶、他形、溶蚀等交代和交代生物残余结构。

（3）与构造动力变形作用有关的结构构造。在矿石中的黄铁矿聚晶颗粒中，明显可见压碎结构（图版Ⅰ-8）。

五、矿石物质组成特征

铂多金属矿层的物质组成较为简单，据光片、薄片鉴定以及电子探针（日本电子JXR-8800R型）分析，矿石中主要金属硫化物有胶状硫钼矿和黄铁矿，其次有硫镍矿、

方硫镍矿、辉镍矿、针镍矿、辉砷镍矿、黄铜矿、闪锌矿、砷锌黝铜矿等，非金属矿物主要有石英、云母、泥晶磷灰石、碳酸盐矿物、沥青、玉髓等，其次有重晶石、氧化铁等。

胶状硫钼矿为非晶质的 Mo-C-S 矿物，因其粒径太小、胶状结构及非晶质等特性而难以用常规方法研究。Kao 等（2001）曾报道过有关胶状硫钼矿的研究成果：胶状硫钼矿含有 1%～3% 的 Fe、Ni、As，其可能的分子式为 $(Mo, Fe, Ni)_3(S, As)_6C_{10}$。我们利用高分辨率透射电镜（HRTEM）结合能量色散谱仪（EDS）研究干酪根时，观察到有纳米级 Mo-S-C 的存在（图版Ⅴ-9）。从胶状硫钼矿的 EDS 图（图 1-4、1-5）上可看出，主要成分有 Mo、S、C，其次有 Fe、Ni。与 Kao 等（2001）的研究结果不同的是，本次测定未在胶状硫钼矿发现 As。

黄铁矿为主要矿石矿物之一，在矿石中含量最高可达 75%，手标本观察多呈纹层状和透镜状（图版Ⅰ-3、Ⅰ-4），宽度一般为 1～5mm，局部见浸染状者。黄铁矿一般呈立方自形晶形，其粒径多为 0.1～0.2mm，但局部亦可见草莓集合体、球状、竹节状、脉状、双层和聚晶，如此迥异的形态指示了不同的成矿条件（见后文详述）；石英一般呈他形微晶分布，边部溶蚀，稍有边棱，含量约 5%，一般长可达 0.06mm，宽 0.03mm；白云母呈长条状分布，其含量约 3%，最长可达 0.05mm，宽 0.04mm；有机质含量约 10%，主要为黄灰色反射率，约 20～30 的干酪根和沥青质；泥晶磷灰石含量约 3%，呈透镜状或豆状分布，且被石英细脉穿切（图版Ⅰ-5）。镜下观察结果表明，矿层岩石基本未受蚀变影响。

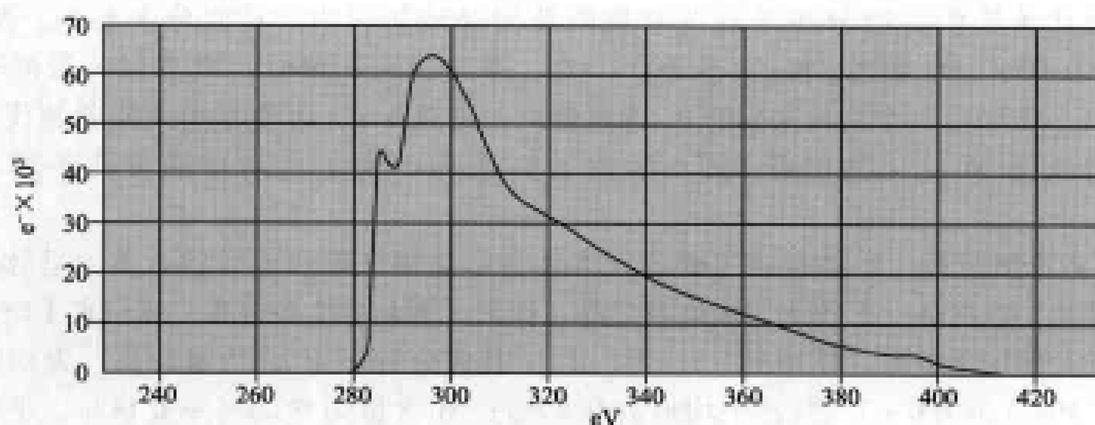


图 1-4　铂多金属矿层中胶状硫钼矿的能谱图

Fig. 1-4　The energy spectrum diagram of the jordisite in the PGE polymetallic ore

六、矿层中不同形态黄铁矿

1. 成矿阶段

根据手标本、光片的研究得出矿层中分布有各种形态结构的黄铁矿，仔细对比研究了它们的穿切关系后，再结合电子探针成分分析结果（表 1-1），将铂多金属矿的主要成矿作用分为 3 个成矿阶段，后两个阶段有重叠现象。以上研究表明，铂多金属矿可能并非一次成矿，应为多阶段成矿。

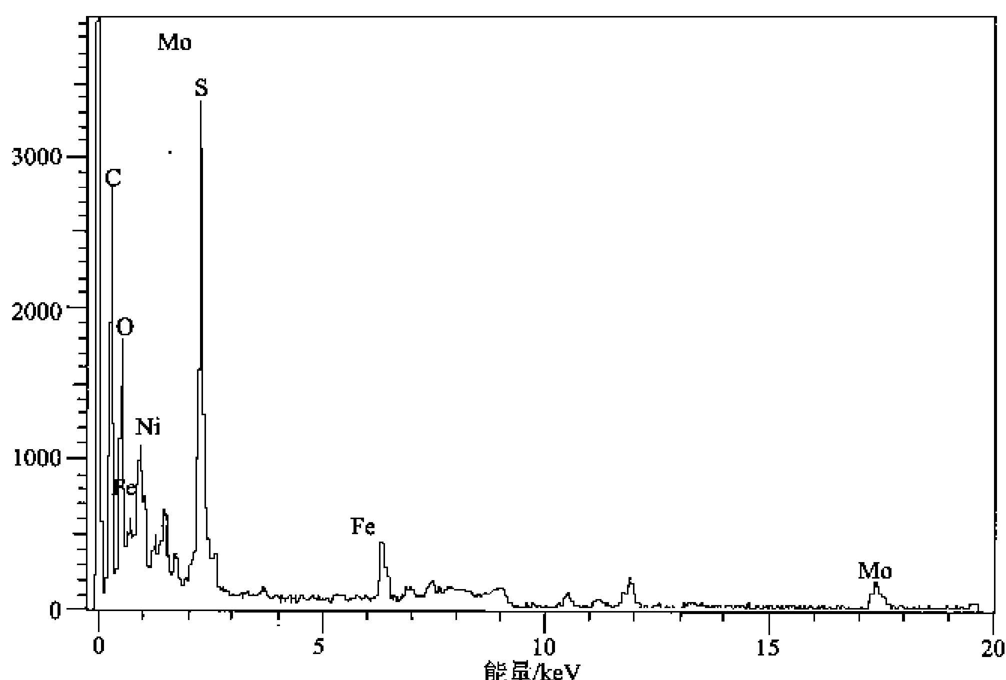


图1－5　铂多金属矿层的干酪根中胶状硫钼矿（Mo－S－C）的EDS谱图

Fig. 1－5　The EDS diagram of the jordisite（Mo－S－C）in kerogen in PGE－polymetallic deposits

Ⅰ. 石英－黄铁矿阶段：矿物组合以碎屑状石英为主，较少量他形、草莓集合体状、球体、胶状黄铁矿稀散分布于石英有机质及泥晶磷灰石中。其成分主要为：As含量（w_B）为0.05%～0.49%；Mo含量为0～1%，平均值为0.66%；Ni含量一般低于1%，为0.37%～0.94%，个别黄铁矿的Ni含量较高，可达4%，可能是类质同象替代或因其被第三阶段富Ni硫化物包裹，因而吸附了少量Ni所致。此阶段的黄铁矿基本不含Au、Ag。

Ⅱ. 黄铁矿阶段：矿物组合主要为立方体自形晶黄铁矿和碎屑状石英，呈脉状、球状、竹节状、八面体、五角十二面体自形晶、他形、聚晶等形态分布，或包裹Ⅰ阶段黄铁矿呈双层及多层状分布（图版Ⅱ－1、Ⅱ－2）。其成分特征为As含量较高，为0.98%～2.24%；Mo含量为0～1.2%，平均值为0.89%；Ni含量为0.05%～4.14%，平均值为0.68%，变化特征与Ⅰ阶段的类似。Au含量为0～0.17%，Ag含量为0.01%～0.04%。

Ⅲ. 碳酸盐－多金属硫化物阶段：矿物组合主要为针镍矿、辉砷镍矿、闪锌矿、黄铜矿、黝砷铜矿、黄铁矿和石英、碳酸盐矿物。大部分硫化物晶形较差，主要呈他形、团块或脉状分布，或包裹Ⅰ、Ⅱ阶段黄铁矿，或截断Ⅰ、Ⅱ阶段的黄铁矿（图版Ⅱ－3、Ⅱ－4）。此阶段黄铁矿成分特征为As较低，为0～0.47%，个别高含量可能是电子探针分析时的误差产生的；Mo含量为0.78%～0.95%，平均值为0.84%；Ni含量高，0.12%～12.69%，平均值为4.65%；Zn含量平均值为0.5%，比Ⅰ、Ⅱ阶段的高；Au含量为0～0.16%；Ag含量为0～0.04%。

由以上数据可知，Ⅱ、Ⅲ阶段硫化物的As、Ni、Co、Zn、Au、Ag含量较高，指示为铂多金属矿的主要成矿作用阶段。

2. 黄铁矿的成因

黄铁矿的电子探针分析结果表明：大部分黄铁矿Co/Ni＜1，为0.012～0.951，基本

符合沉积成因黄铁矿 Co/Ni 比值范围（0.01～0.37）（初凤友等，1995a），加之其对应的 S/Se 也较大，代表为沉积成因；少数者 >1，为 1.05～2.0，指示可能有热液和岩浆作用影响（赵振华，1997）。

从图 1－6 中我们可以看出地下卤水、岩浆热液、变质热液、火山与次火山型热液都有可能参与了黄铁矿的成矿作用。黄铁矿中硫的（w_B）平均值为 51.99%，比标准值（53.45%）亏损了 1.46%；铁的（w_B）平均值为 43.88%，比理想值（46.55%）亏损了 2.67%。黄铁矿 S/Fe 的原子数比接近或大于理想黄铁矿的 S/Fe 比值 2，为 1.98～2.89，其对应 S + Fe 为 84.80～98.8，指示为铁亏损型。S/Fe 比值指示了成矿温度的变化，随着 S/Fe 比值的增大，硫逸度增加，成矿指示温度降低，向成矿晚期变化。Ⅰ、Ⅱ阶段黄铁矿的 S/Fe 原子数比的平均值都为 2.03，较Ⅲ阶段的相应平均值 2.20 小，说明成矿阶段的演变方向是Ⅰ→Ⅱ→Ⅲ，从而证实了我们对成矿阶段划分的正确性。初凤友等（1995）指出 S/Fe 较低，S + Fe 总量较低，可能是存在含水的胶黄铁矿所致。

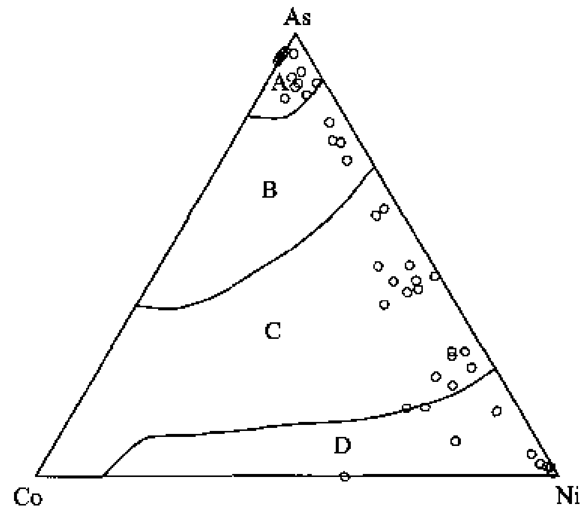


图 1－6 黄铁矿 Co－Ni－As 三角关系图解
（底图修改自钱让清等，2002；单位：w_B/%）
Fig. 1－6 The diagram of triangular relationship of Co－Ni－As in pyrite
A—地下卤水淋滤型黄铁矿；B—岩浆热液型黄铁矿；C—变质热液型黄铁矿；D—火山与次火山岩热液型黄铁矿

黄铁矿的生成与团粒构造及地质构造背景（不同水体混合）有关。早寒武世，扬子地台正处于海侵时期，在局限盆地沉积了巨厚的沉积岩建造。表层和次表层沉积物的团粒构造发育，团粒内部分布还原细菌，外部有硫氧化细菌分布，二者通过互相消耗代谢物和提供消耗物互相促进增殖，硫氧化细菌活动导致 pH 下降，在其周围形成弱碱－碱性、弱酸－中性微环境；硫还原细菌还原海水中的硫盐生成 H_2S。当静岩压力小于静水压力时，沉积岩中产生大量裂隙和微裂隙，并发生“去流体作用”，混合了雪峰期花岗岩岩浆热液的盆地热卤水（建造水）中大量的 Fe^{2+} 伴随着花岗岩浆活动中溶解的大量 SiO_2 通过沉积岩中的裂隙涌出；Fe^{2+} 与海水中 S^{2-} 结合生成了最早期的胶状黄铁矿，这一时期即石英－黄铁矿阶段；同时，不同性质水体混合－“地球化学阱”导致絮凝作用的发生，并加强了混合和絮凝作用，使金属离子和粘土矿物有更多的絮凝和吸附机会，并且粒度逐渐加大，在成岩早期和 H_2S 相互作用形成胶黄铁矿沉淀下来，然后再逐步演化成大颗粒黄铁矿。此为第二时期，即黄铁矿阶段，在光薄片中可随处看到第二阶段的黄铁矿包裹着第一阶段的胶状黄铁矿（图版Ⅱ－1）。随着沉积岩厚度的增加，静岩压力不断增强，混合了岩浆热液的盆地热卤水（建造水）汲取富集了基底基性－超基性岩的 PGE、Au、Ni 等铂多金属离子在压力作用下进行侧向迁移并沿裂隙上涌，与海水混合。富含多种有用元素的上升流加强了混合和絮凝作用，针镍矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化物和碳酸盐矿物均成胶体状聚集成团或流体状穿切前两个阶段（图版Ⅱ－4），即为碳酸盐－多金属硫化物阶段。

黄铁矿的生成可能经过 FeS－胶黄铁矿－黄铁矿成分演化（初凤友等，1995b）。

从以上可知，黄铁矿的富集受 Fe 质来源和沉淀作用的影响，很大程度上受控于地质背景（有利于絮凝作用的水动力条件），所以它的分布可以很广，但富集区会相对集中。这与我们的研究结果一致，黄铁矿大多呈纹层状较集中分布在铂多金属矿层，且矿层绵延数千米。

3. 不同形态黄铁矿成因

（1）胶状、草莓状、微细粒黄铁矿是沉积物在早期成岩作用阶段随机堆积的结果。胶状或微细粒黄铁矿交代充填菌落残体生成了胶状黄铁矿集合体、草莓状黄铁矿集合体；黄铁矿集合草莓体结构和生物组构的大量出现，反映了一种缺氧环境（图版Ⅱ－5、Ⅱ－6）。

（2）球粒黄铁矿应是胶状黄铁矿充填生物残体或空洞的结果，镶嵌在有机质孔洞中。胶体在表面张力作用下，为达到最小表面积，都结晶成近似球粒状（似五角十二面体）。因胶体的吸附性强，其边缘吸附物的 As、Ni、Mo 含量较高（图版Ⅲ－2、Ⅲ－3）。

（3）脉状、竹节状结构黄铁矿和有机质紧密堆积，为交代海绵骨针或腕足类动物残体的产物（图版Ⅰ－6）。双层及多层结构黄铁矿为不同阶段黄铁矿的叠加或晚阶段的硫化物包裹前阶段生成，其成分上有明显区别（图版Ⅱ－1、Ⅱ－6）。

（4）聚晶黄铁矿主要是Ⅱ阶段的产物，表面有许多空洞和微裂隙分布，可能是胶体粒子具有很大的粒间隙，在固结过程中发生脱液收缩所致。部分颗粒结晶成立方体 a 和八面体 o 聚晶。颗粒不同部位的微量元素含量有所差异，被散射照片上呈现的颜色亦深浅不同（图版Ⅱ－4），分别可能是因其在固结、结晶过程中会产生净化作用，部分元素如 Au、Ni、Se 外排所致（表 1－1）。部分Ⅱ阶段黄铁矿重结晶程度较好，呈五角十二面体分布（图版Ⅲ－1）。

（5）他形黄铁矿应是胶状黄铁矿在较高温状态下快速堆积沉积所致，所以其成分可能不均匀，在 Fe－Ni、Co－Ni、Co－Fe 和 As－S、Se－S 之间的类质同象替代更加明显（图版Ⅲ－5、Ⅲ－6）。

大部分黄铁矿的表面呈球面状，可能是胶体黄铁矿在表面张力作用下，为达到最小表面积，都结晶成近似粒状球（似五角十二面体）。先形成的黄铁矿在后续的构造活动过程中可能会发生破碎，或在后期叠加的热液过程中因过热及淬冷，因而在其内部可形成大量的裂隙和微裂隙。在Ⅱ阶段的球体、竹节状、聚晶黄铁矿中都可发现此类裂隙。

第三节　贵州织金新华磷矿

本区黑色页岩中赋存了大量磷块岩。严格说来，磷块岩并不属黑色岩系的范畴，但因海相磷块岩是世界上磷的主要来源（叶连俊等，1989；田升平，2000），且华南震旦－寒武纪的海相沉积磷矿磷块岩与下寒武统黑色岩系中富含 Ni－Mo－PGE 矿层成因在时空上有着必然的联系（张爱云等，1987；叶连俊等，1989；范德廉等，1991；李胜荣，1994；李胜荣、高振敏，1995；吴朝东、陈其英，1999a；田升平，2000；陈其英等，2000），故本书亦将其纳入研究范围。贵州的磷块岩矿床多属震旦－寒武纪的海相沉积磷块岩矿床，储

表 1-1　不同成矿阶段黄铁矿成分电子探针分析结果及相关参数表*

Table 1-1　Correspounding parameters and EPMA results of the different metallogenetic stages

成矿阶段	黄铁矿形态	As	Mo	S	Se	Fe	Pb	Co	Ni	Ag	Cu	Sb	Zn	Te	Au	Total	S/Fe	S+Fe	Co/Ni	S/Se
石英-黄铁矿阶段	草莓集合体中心	0.39	0	53.18	0.1	45.13	0.13	0.11	0.94	0	0.13	0.01	0.01	0	0	100.13	2.06	98.31	0.11	1273.97
	草莓集合体中心	0.31	0	52.88	0.04	44.86	0.03	0.08	0.73	0.01	0.05	0.03	0.04	0.07	0	99.13	2.06	97.73	0.11	3261.73
	草莓集合体中心	0.09	0.73	52.69	0.04	46.11	0.15	0.1	0.37	0	0.02	0.03	0.01	0	0	100.34	2	98.8	0.27	2954.72
	草莓集合体边缘	0.05	0.84	52.2	0.02	46.02	0.1	0.1	0.48	0	0.04	0.03	0	0	0	99.88	1.98	98.22	0.21	7576.53
	他形双层中心	0.45	1	52.13	0.1	45.46	0.06	0.1	0.48	0	0	0	0	0.01	0	99.79	2.01	97.58	0.22	1236.74
	他形双层中心	0.08	0.83	51.12	0.09	43.45	0.02	0.08	4.23	0	0.04	0.02	0	0	0	99.97	2.06	94.57	0.02	1401.59
	他形双层中心	0.14	0.82	52.63	0	45.62	0.11	0.07	0.47	0	0.01	0.04	0	0	0	99.92	2.02	98.25	0.15	43287.35
	他形双层中心	0.4	0.85	52.36	0.1	44.13	0.07	0.11	2.23	0	0	0.01	0	0	0.12	100.38	2.08	96.49	0.05	1292.03
	球体	0.49	0.84	51.82	0.02	45.38	0.12	0.1	1.44	0	0.02	0	0.01	0	0	100.24	2	97.19	0.07	7521.23
黄铁矿阶段	他形	0.98	0	52.33	0.08	45.81	0.06	0.1	0.98	0.01	0.03	0.02	0	0	0	100.39	2	98.14	0.1	1655.47
	他形	1.31	1.07	51.48	0.09	45.05	0.05	0.08	0.13	0.01	0.43	0.05	0.03	0	0	99.78	2	96.54	0.62	1351.4
	他形双层边缘	1.54	1.08	53.14	0.14	44.01	0.06	0.08	0.32	0	0.08	0	0.05	0	0	100.5	2.11	97.15	0.25	950.13
	他形双层中心	1.71	0.82	50.11	0	42.33	0.13	0.26	4.14	0	0.03	0	0	0.02	0.03	99.56	2.07	92.43	0.06	特大
	他形双层中心	1.34	0.86	52.03	0.15	44.02	0.13	0.19	1.65	0.01	0.02	0	0	0.05	0	100.44	2.07	96.04	0.12	833.58
	他形双层中心	2.24	0.86	51.02	0.04	42.67	0	0.09	2.66	0.01	0.02	0.03	0	0	0.17	99.8	2.09	93.69	0.03	3147.36
	八面体	1.91	0.9	50.33	0	44.11	0.07	0.38	2.28	0.01	0	0.04	0	0.07	0	100.08	2	94.43	0.17	特大
	八面体	1.2	0.77	51.11	0.07	44.9	0.13	0.14	1.38	0	0	0.02	0	0	0	99.73	1.99	96.01	0.1	1704.34
	球体	1.12	1.2	51.31	0.11	43.34	0.03	0.11	0.68	0	0.22	0.05	0	0	0	98.17	2.07	94.65	0.16	1172.29
	球体	1.05	0.81	52.98	0.13	44.43	0.12	0.08	0.36	0	0.03	0	0	0.03	0	100.01	2.09	97.41	0.22	1037.54
	球体	1.17	0.85	51.13	0	45.21	0.02	0.27	1.04	0.05	0	0	0	0	0.08	99.84	1.98	96.34	0.26	特大
	球体	1.44	0.76	52.5	0.14	44.28	0.08	0.08	0.87	0	0	0.02	0.01	0.02	0	100.19	2.07	96.78	0.1	959.51
	黄铁矿形态	As	Mo	S	Se	Fe	Pb	Co	Ni	Ag	Cu	Sb	Zn	Te	Au	Total	S/Fe	S+Fe	Co/Ni	S/Se
	球体	0.85	0.59	52.73	0.07	45.2	0.07	0.04	0.05	0	0.02	0.02	0	0.02	0.06	99.7	2.04	97.93	0.7	2001.6

续表

成矿阶段	黄铁矿形态	As	Mo	S	Se	Fe	Pb	Co	Ni	Ag	Cu	Sb	Zn	Te	Au	Total	S/Fe	S+Fe	Co/Ni	S/Se
黄铁矿阶段	竹节	1.13	0.82	52.69	0.13	45.57	0.12	0.08	0.05	0.04	0	0	0	0	0	100.63	2.02	98.26	1.48	1040.06
	竹节	1.75	0.99	52.48	0	45.15	0.05	0.12	0.12	0.01	0	0	0	0	0	100.67	2.03	97.63	0.95	特大
	竹节	1.14	1.13	52.36	0.01	45.56	0.15	0.08	0	0.02	0.03	0	0.03	0	0.1	100.61	2.01	97.92	特大	21532.64
	竹节	1.08	0.96	52.39	0.1	44.88	0.05	0.08	0.27	0.03	0.01	0.03	0	0	0	99.87	2.04	97.27	0.3	1319.08
	竹节	1.53	1.16	51.87	0.32	44.86	0.13	0.09	0.43	0	0	0.01	0.01	0.03	0	100.42	2.02	96.73	0.2	399.96
	竹节	1.07	0.97	51.78	0.17	45.38	0.15	0.02	0.12	0	0.02	0	0.03	0	0	99.7	2	97.16	0.19	774.33
	粗脉	1.51	0.83	52.2	0.08	45.75	0.05	0.1	0	0.02	0.03	0.07	0.01	0	0	100.63	2	97.95	特大	1570.62
	细脉	1.12	0.83	52.5	0.04	45.67	0.13	0.04	0.02	0	0	0.02	0	0	0	100.37	2.01	98.17	1.5	3084.32
	聚形 1(a+o)	1.42	0.96	52.36	0.08	45.43	0	0.09	0	0.02	0.01	0.03	0.02	0	0.03	100.45	2.02	97.79	特大	1575.53
	聚形 1(a+o)	1.28	0.99	52.18	0.03	44.84	0.13	0.06	0	0	0	0.02	0.03	0.01	0.14	99.7	2.04	97.01	特大	4153.12
	聚形 1(a+o)	1.44	0.99	52.22	0.01	45.03	0.11	0.09	0	0.01	0	0	0.02	0.03	0	99.95	2.03	97.25	特大	14318.08
	聚形 2(a+o)	1.1	1.06	52.42	0.17	45.06	0.03	0.08	0.08	0	0.03	0.01	0.05	0	0	100.08	2.04	97.47	1.05	751.97
	聚形 3(a+o)	0.71	0.93	52.35	0.11	45.68	0.09	0.08	0.04	0	0	0	0.02	0	0	100.01	2.01	98.02	2	1143.02
碳酸盐－多金属硫化物阶段	聚形 4(a+o)	1.76	0.82	50.59	0.06	44.36	0.08	0.65	2.17	0.04	0.04	0.03	0	0.01	0	100.59	2	94.94	0.3	2013.32
	聚形 5(a+o)	0.46	0.78	49.64	0.06	39.88	0.14	0.31	8.7	0.03	0.04	0.03	0	0.07	0	100.15	2.18	89.52	0.04	1944.23
	他形	0.16	0.85	52.41	0.1	45.79	0.03	0.24	0.69	0	0	0	0.04	0	0.16	100.45	2	98.19	0.34	1280.36
	他形	0.47	0.84	50.87	0	45.2	0.07	0.27	1.37	0	0	0	0.34	0	0	99.42	1.97	96.06	0.2	特大
	他形	0.08	0.81	52.82	0.38	31.98	0.11	0.15	12.69	0	0.41	0.01	0	0	0.05	99.47	2.89	84.8	0.01	346.63
	他形	0	0.8	53.1	0	45.55	0.05	0.09	0.12	0	0.2	0	0.02	0	0.01	99.92	2.04	98.64	0.21	特大
	他形双层中心	0.12	0.95	51.89	0.12	39.44	0.12	0.08	6.73	0	0.05	0	0	0	0.02	99.52	2.3	91.33	0.01	1085.09
	八面体	0.14	0.91	51.89	0.04	41.64	0.08	0.13	4.76	0.02	0.1	0	0	0	0.01	99.72	2.18	93.53	0.03	3122.77

* 测试单位为中山大学分析测试中心，分析者王敏、赵文霞；测试数据的单位为 $w_B/\%$；Co/Ni 和 S/Se 均为原子比。

量居全国第三位，其主要产区有开阳、瓮福、织金等地，其中前二者因赋存丰富的疑源类化石而得到大量的研究（尹崇玉等，2002、2003），而对于织金地区磷矿，虽有个别学者进行过矿物学和岩石学方面的初步研究（张永源，1974；吴祥和等，1999；刘家仁，1999），但对其地球化学特征和成因方面尚未有系统工作。本书针对该区的磷块岩进行了系统的岩石地球化学研究，并与华南其他地区下寒武统黑色页岩中磷块岩进行对比，据此初步讨论了其成因，以期有助于黑色岩系中 PGE 的来源探讨。

一、矿区地质背景

新华磷矿区位于织金新华背斜北西翼部的 F_1 断层北西侧，其中出露的地层由老到新分别为上震旦统、下寒武统、中石炭统、二叠系、下三叠统、第四系（张永源，1974）。矿区走向 NE－SW，延长约 20km，宽 0.4～4km，面积约 $32km^2$。矿区因处新华背斜近轴部，岩层倾斜度多在 10°～15°之间，断裂较简单，以走向正断层为主。从 SW 到 NE，矿区可划分为高山、戈仲伍、果化、佳垮－大嘎等 4 个矿段（图 1－7），本书工作主要集中在戈仲伍矿段。矿区含磷岩系分为上下两段，下段主要为白云质生物碎屑砂砾屑磷块岩与含磷白云岩交替沉积，含丰富的微生物及带壳小动物化石，为淹没台地生物碎屑滩沉积类型。其底部以砾屑白云岩与下伏灯影组冒龙井段分界，顶部以白云质碳硅质粉屑磷块岩与上覆牛蹄塘组下段分界，厚 1.47～2.50m；上段主要为含磷黑色粘土岩和粉砂岩，其底部为内含硅质磷块岩结核及似层状透镜体，厚 7.8m，底部 0.5m 内含硅质磷块岩结核及似层状透镜体，属开阔海潮下悬浮沉积和滞积类型。矿层位于下寒武统底部，上震旦统硅化白云岩古岩溶侵蚀面上，在贵州境内习称"上磷矿层"。其上覆地层为下寒武统的粉砂岩、泥岩，下伏地层为上震旦统的浅灰、灰白色硅化白云岩（刘家仁，1999）。矿石类型主要分为生物屑内碎屑磷块岩、凝胶磷块岩、结核状硅质磷块岩（吴祥和等，1999）。

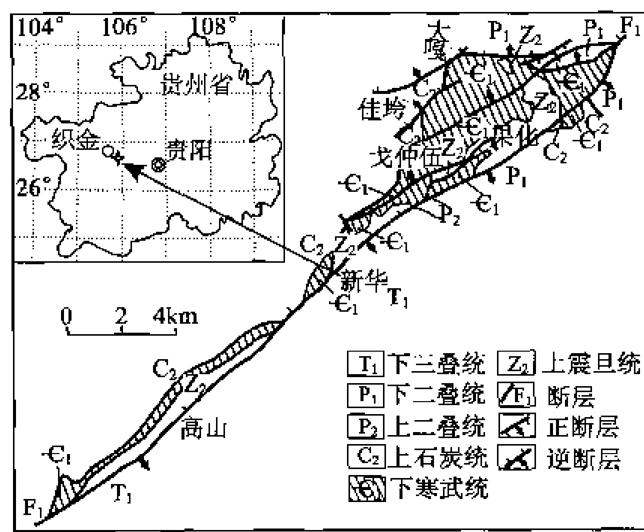


图 1－7 织金新华大型磷矿地质图

（修改自吴祥和等，1999）

Fig. 1－7 Geological map of phosphorite deposit in Xinhua of Guizhou Province

二、岩性序列

织金新华磷矿区戈仲伍矿段剖面由下往上为：硅质白云岩层、条带状白云质生物屑磷块岩与条带状含磷白云岩交替分布层、层状硅质磷块岩层、结核状磷块岩层、黑色炭质泥岩层（图1-8）。

三、矿石类型、产状、品位

在戈仲伍矿段的剖面上可见，白云质生物碎屑砂砾屑磷块岩和含磷质白云岩颜色深浅相间地呈条带状近似平行展布，薄至中厚层交替沉积（图1-8），由北东向南西变薄，局部有尖灭现象。本研究区的样品主要采自此层位及其上部的结核状磷块岩层。矿石类型主要分为黑色块状生物屑砂屑磷块岩和纹层状、浅色块状白云质生物屑砂屑磷块岩，结核状硅质白云质生物屑磷块岩，纹层状深灰色硅质生物屑砂屑磷块岩。新华磷矿磷块岩是由小壳生物屑和砂屑、白云质不定量混杂的矿石类型，其特有的纹层状层理指示形成于潮汐环境高能量的水动力环境，也是贵州早寒武世早期生物碎屑滩及其相关的古地理环境中特有的磷质沉积物，小壳生物屑主要是织金壳、软舌螺等化石碎屑（吴祥和等，1999）。

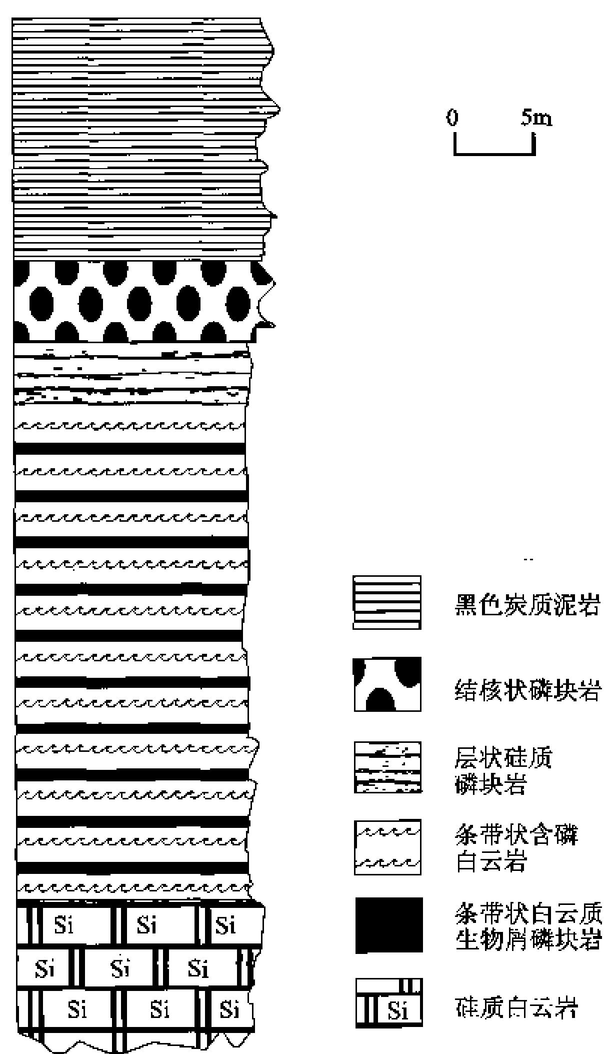


图1-8 新华磷块岩矿床剖面柱状图
（修改自张永源，1974）
Fig. 1-8 Profile of Xinhua phosphorites deposit in Zhijin County

当矿石中含较多白云质及其他非磷酸盐矿物时，矿石品位则贫；相反，矿石中含有较多的磷酸盐矿物时，矿石品位则富。氧化作用相对来说对白云质磷块岩矿石成分的影响较大，因其氧化后钙镁流失，P_2O_5、REE_2O_5、Y_2O_3的品位得到160%左右的大幅提升。该矿床主要矿石P_2O_5品位较小，属中低品级矿石，在贵州缺乏竞争力。但矿石储量巨大，为大型矿床规模，且伴生稀土元素（REE），特别富集轻稀土，ΣREE变化于164.23×10^{-6}～1062.86×10^{-6}之间，平均值为642.54×10^{-6}。ΣLREE/ΣHREE为4.96。该矿床的P_2O_5、REE_2O_5回收率都大于85%，拥有较大的潜在经济价值和开发前景（吴祥和等，1999）。

四、矿石矿物组合

磷块岩的矿物组合主要有25%～75%泥晶磷灰石和微量～60%的碳酸盐矿物，其次有微量～20%的石英、微量～10%的绢云母、微量～40%的不透明有机质和黄铁矿等硫化物，少量铁锰氧化物、粘土矿物，微量绿泥石、沸石、重晶石、斜长石。

泥晶磷灰石多以泥晶的形式交代生物残骸存在于磷块岩中，干涉色为暗灰色－黄褐色，半透明，正交偏光下全消光（图版Ⅳ－1～4）；或以泥晶的形式包嵌细晶石英充填交代生物残骸，呈磷质纤状环边包裹亮晶石英质胶结的似薄皮鲕结构（刘魁梧、陈其英，1994），其中还包裹有他形黄铁矿颗粒（图版Ⅳ－5）。

碳酸盐矿物主要为白云石，在白云质生物碎屑砂砾屑磷块岩中一般为20%～30%，而在含磷质白云岩中总量一般超过50%，以微晶或微晶集合体形式存在；石英多数具溶蚀边，以细晶的形式和泥晶磷灰石、碳酸盐矿物一起充填在空洞中或交代生物残骸，形成了磷质纤状环边包裹亮晶石英质胶结的似薄皮鲕结构（图版Ⅳ－5）；云母大多呈长条状，以细晶的形式分布于磷块岩中；铁锰氧化物呈红褐、黄褐色分布在其他矿物表面或裂隙中。纤维束状的绿泥石和沸石的存在说明磷块岩曾经受低温热液蚀变作用。

第二章　岩石地球化学特征

由第一章内容可知，华南黑色岩系的铂多金属矿层、黑色页岩、磷块岩和新华磷块岩矿石中主要由石英、黄铁矿、胶状硫钼矿、碳酸盐矿物和有机质等组成。本书运用 XRF、湿法硅酸盐分析、ICP－MS 等多种测试方法对各大岩类进行了主微量元素和稀土元素含量分析，并将新华磷块岩和华南黑色岩系磷块岩进行了对比研究，以期从中得出黑色岩系的铂多金属矿层、黑色页岩组成来源和成因联系等地球化学信息。

第一节　样品及分析方法

本书所研究的铂多金属矿层、黑色页岩、磷块岩样品均采自第一章所示的 6 个铂多金属矿区和织金新华大型磷矿区。研究样品的主量元素和微量元素含量主要采用 X 荧光光谱法（XRF）测定；稀土元素含量采用电感耦合等离子质谱（ICP－MS）分析。因铂多金属矿层样品中含硫高，易损坏制熔融玻璃样的铂－金坩埚而导致测试的失败，所以改用湿法硅酸盐分析其中的主量元素。各测试方法的样品测试流程如下：

一、XRF 法测主量元素

该测试方法流程包括烧失量的计算和玻璃熔融制样两大步骤：

（1）计算烧失量：先称取坩埚重量 W_1，加入大于 3g 的样品，称总重 W_2；将装有样品的坩埚在 150℃下干燥 3h 后再次称重 W_3；然后再放入 900℃马福炉中 3h，待降温至 200℃以下取出样品；放入干燥器中，冷却后即称重 W_4；样品干燥备用，通过公式（LQI）＝（W_2-W_4）／（W_2-W_1）计算出样品的烧失量（LQI）。

（2）玻璃熔融法制样：完成步骤一后，将 1g 样品和 7g 四硼酸锂、0.1g 溴化锂装入样品瓶中，混合均匀；然后将混合物倒入铂－金坩埚中，在 1200℃下加热 20min，将熔融样品倒入模型，冷却成玻璃样片后待测。

二、XRF 法测微量元素

该方法的制样较为简单，样品直接用压饼法制备：称取（10.000±0.002）g 的粉末样，装入样品袋；再加入适量（0.7～1mL）的混合剂，揉捏至混合均匀；然后将混合物装进模型中，在小油压机里以 15t 的压力压成饼状；在 100℃下干燥 2h 后待测。

三、ICP－MS 分析微量元素

先将粉末样（200 目）100mg 样品放入内胆为特福隆瓶的不锈钢溶样装置中，然后加入 1mL 的 HF（38%）和 3mL 的 HNO_3（68%），将溶样装置封闭后放入电烤箱中（190℃）恒温 12h，取出冷却后打开溶样装置在电热盘上（150℃）蒸干，加入 $1mLHNO_3$ 后再度在电热盘上蒸干（150℃），加入 1mL 的 $1\mu g \cdot mL^{-1}$ Rh 内标溶液和 $1mLHNO_3$（40%）后再蒸干。残留物用 $8mLHNO_3$（40%）溶解，然后再度将溶样装置封闭后放入电烤箱中恒温（150℃）3h。冷却后用去离子水稀释溶样装置中的溶液，待测。

以上方法的样品分析在香港大学地球科学系 ICP－MS 研究实验室完成。XRF 分析所用的仪器为 Philips 公司的 PW2400 型 X 荧光光谱仪，玻璃熔融法测主量元素用的标样为美国地质调查所 USGS－SGR－1（页岩）和 AGV－1（安山岩）；压饼法测微量元素所用的标样为 USCS－BHVO－2（玄武岩）、BIR－1（玄武岩）和国家标准沉积物 GSD－11（IGGE 国家标准沉积物）；元素的分析精度为 ±2%。ICP－MS 测试所用仪器为英国 VG 公司 PQ Excell 型号 ICP－MS 分析仪。标样为美国地质调查所 USGS－SDO－1（页岩），元素的分析精度 <5%。考虑到本书研究样品主要跟沉积作用有关，稀土元素数据用后太古宙澳大利亚页岩（PAAS）进行标准化。

四、湿法硅酸盐分析主量元素

用硝酸处理预先称好的 0.1g 粉末样，后用马福炉煅烧（600℃），再用氢氟酸溶样。用美国 P5100 型的原子吸收光谱仪测定 K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn；用重量法测定 Si；溶样法测定 Al；比色法测定 Ti、P。

第二节　铂多金属矿层及黑色页岩的岩石地球化学特征

一、主量元素地球化学特征

华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿层、黑色页岩的主量元素含量见表 2－1、2－2 和图 2－1，从中可见：

（1）铂多金属矿层的 SiO_2 含量比黑色页岩低很多，前者为 18.88% ~57.59%，而后者为 44.91% ~68.97%；矿层的 Fe_2O_3 含量偏高，为 10.90% ~29.23%，其中风化矿层样品的 Fe_2O_3 含量略低，为 4.86%，黑色页岩中的 Fe_2O_3 含量为 1.07% ~7.47%；二者的 Al_2O_3 含量较高，在矿层和黑色页岩的变化范围分别为 1.28% ~13.86%、6.42% ~20.00%；矿层中 CaO 含量为 1.26% ~11.38%，黑色页岩中为 0.07% ~5.31%；二者的其他主量元素含量都较低，各岩样间变化范围相差不大，且二者都具有 $K_2O > Na_2O$，K_2O

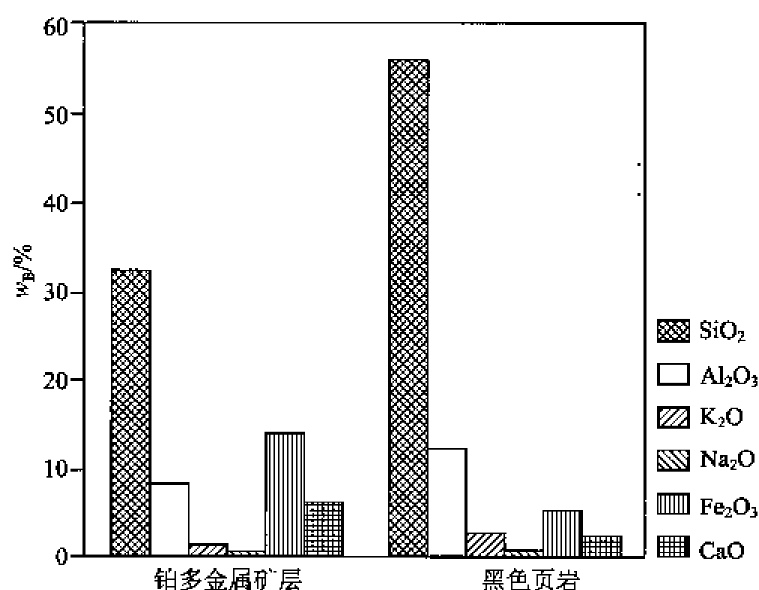


图2-1 铂多金属矿层和黑色页岩的6种主要氧化物平均含量（w_B/%）直方图

Fig. 2-1 Column diagram of average contents（w_B/%）of six major oxides of PGE polymetallic ore and black shale

$+Na_2O$为2%~4%的特征。其成分差别的原因在于矿层中含有较多的黄铁矿和碳酸盐，在表2-1和表2-2中可见矿层的烧失量大于黑色页岩。

（2）从图2-2上可看出，华南下寒武统黑色岩系中的铂多金属矿层和黑色页岩样品均投点于热水沉积物区、水成沉积物区，说明它们的成矿过程中有热水作用的参与。

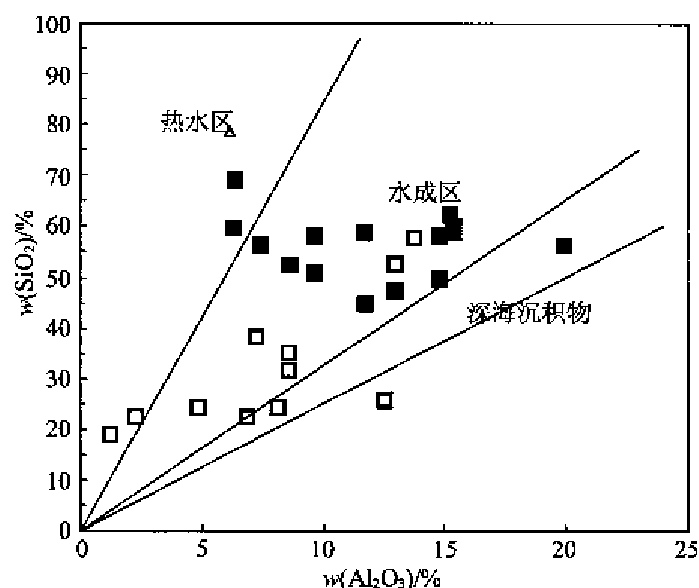


图2-2 铂多金属矿层和黑色页岩的$Al_2O_3-SiO_2$图解

（修改自李胜荣，1994）

Fig. 2-2 The relationship of $Al_2O_3-SiO_2$ of PGE polymetallic ores and black shale

■代表黑色页岩；□代表铂多金属矿层

表 2-1 华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿层岩石主量元素含量(w_B/%)表

Table 2-1 Compositions of major elements of PGE-polymetallic ores of the Lower Cambrian black rock series of South China

样号	采样地点	岩性描述	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	烧失量 LQI	Zn	CO_2	总计
200201	遵义新土沟	黑色块状矿化炭质页岩	22.41	1.8	2.36	29.23	0.42	0.01	0.34	2.54	0.22	0.41	2.03	37.55	-	-	99.32
200208	遵义新土沟	黑色碎屑状矿化炭质页岩	31.57	1.53	8.67	15.51	0.34	0.01	0.86	2.87	0.34	1.02	2.03	34.6	-	-	99.35
200209	遵义新土沟	黑色粉屑状矿化炭质页岩	57.59	1	13.86	4.86	0.32	0.01	1.88	1.39	0.7	2.95	0.63	14.33	-	-	99.52
200210	遵义中南村	灰色块状矿化炭质泥岩	52.32	1.2	13.09	12.92	0.34	0.01	4.03	1.26	0.21	2.75	0.47	10.86	-	-	99.46
200216	遵义黄家湾	黑色块状矿化炭质页岩	24.48	1.67	4.95	16.73	0.33	0.06	3.34	8.83	0.31	0.63	6.67	30.88	0.59	-	99.47
200222	遵义黄家湾	黑色块状矿化炭质页岩	25.83	1.67	12.6	11.6	0.27	0.05	0.9	9.69	0.33	0.97	6.13	28.7	0.75	-	99.49
200226	遵义黄家湾	黑色块状矿化炭质页岩	22.53	1.8	6.91	13.63	0.25	0.01	5.61	11.38	0.24	0.54	3.73	29.85	-	3.1	99.58
200227	遵义黄家湾	黑色块状矿化炭质页岩	34.92	1.53	8.67	13.05	0.3	0.02	2.38	6.92	0.37	1.03	4.13	25.9	0.44	-	99.66
200240	张家界大坪	黑色块状矿化炭质页岩	18.88	1.83	1.28	13.1	0.39	0.03	3.75	11.6	0.22	0.6	16.67	30.98	-	-	99.33
200245	张家界柑子坪	黑色块状矿化炭质页岩	24.54	1.23	8.22	10.9	0.35	0.01	0.77	3	0.14	0.62	16.67	32.69	0.31	-	99.45
200249	张家界后坪	黑色块状矿化炭质页岩	38.55	1.5	7.36	12.12	0.43	0.01	3.33	7.55	0.19	1.49	0.67	25.85	0.33	-	99.38

注:表中主量元素含量均为湿法硅酸盐法分析;“-”表示未检出。

表 2－2　华南下寒武统黑色岩系中黑色页岩主量元素含量（w_B/%）表

Table 2－2　Compositions of major elements of black shales of the Lower Cambrian black rock series of South China

样号	采样地点	岩性描述	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	烧失量 LQI	Zn	CO_2	总计
200203	遵义新土沟	黑色块状炭质页岩	60.19	1	15.45	3.76	0.3	0.01	1	1.82	1.17	0.63	11.7	3.15	-	-	99.48
200204*	遵义新土沟	黑色块状炭质页岩	62.33	0.68	15.35	1.07	-	0.01	1.2	0.07	0.47	4.36	0.04	11.78	-	-	97.36
200206	遵义新土沟	黑色块状炭质页岩	58.83	1.1	15.49	4.26	0.35	0.01	1.88	0.91	0.64	3.35	0.67	12.18	-	-	99.67
200207	遵义新土沟	黑色块状炭质页岩	57.83	0.97	14.88	5.23	0.36	0.01	1.81	2.17	0.68	3.08	0.6	11.96	-	-	99.58
200212*	遵义中南村	黑色块状炭质页岩	55.99	0.19	20	5.72	0	0.01	2.36	0.12	0.01	5.82	0.7	5.54	-	-	96.44
200214	遵义黄家湾	黑色块状炭质页岩	52.45	1.03	8.73	6.52	0.4	0.01	2.56	1.33	0.89	1.8	0.73	23.35	-	-	99.82
200215	遵义黄家湾	黑色块状炭质页岩	44.91	0.93	11.81	7.47	0.26	0.01	2.6	4.84	0.29	2.05	1.5	22.92	-	-	99.59
200219	遵义黄家湾	黑色块状炭质页岩	58.9	0.77	11.78	4.24	0.45	0.05	2.81	3.07	1.48	2.43	0.63	12.92	-	-	99.53
200220	遵义黄家湾	黑色块状炭质页岩	50.84	0.9	9.76	5	0.32	0.06	1.99	2.67	0.3	1.74	0.9	25.37	-	-	99.85
200221	遵义黄家湾	黑色块状炭质页岩	47.35	1.07	13.09	5.66	0.24	0.03	2.36	1.76	0.64	2.1	0.9	24.4	-	-	99.6
200238	张家界大坪	黑色块状炭质页岩	59.73	0.57	6.42	4.4	0.3	0.09	5.03	5.31	0.22	1.32	0.67	15.72	-	-	99.78
200239	张家界大坪	黑色块状炭质页岩	49.7	1.2	14.89	6.2	0.35	0.03	3.67	2.57	0.21	4.07	0.83	15.98	-	-	99.7
200246	张家界柑子坪	黑色块状炭质页岩	56.45	0.77	7.44	5.67	0.4	0.01	1.91	0.34	0.15	1.69	0.5	23.99	-	-	99.32
200247	张家界柑子坪	黑色块状炭质页岩	58.25	1	9.76	5.5	0.25	0.04	1.55	0.77	0.18	2.03	4.93	15.58	-	-	99.84
200252	张家界后坪	黑色块状炭质页岩	68.97	0.67	6.42	4	0.34	0.06	3.04	3.72	0.3	1.45	0.43	10.06	-	-	99.46

注：主量元素的测试方法为湿法硅酸盐分析；* 示用 XRF 玻璃熔融法测试；“－”表示未检出。

二、微量元素地球化学特征

本书对华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿层及其主要围岩（黑色页岩、磷块岩）的微量元素进行了 ICP-MS 分析，结果见表2-3、2-4、2-8（PGE、Au、Ag 的分析结果详见第五章）。综合统计分析结果后得出如下结论：

（1）铂多金属矿层和黑色页岩中含有较多的伴生元素，如 S、Sc、V、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Mo、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、W、Tl、Pb、U 等 20 余种（表2-3、2-4）。这些元素在矿层和黑色页岩中的平均浓度克拉克值均大于1，它们可能主要以硫化物、粘土吸附和有机配合物形式存在，只有少量元素以独立矿物的形式存在，如重晶石中的 Ba。

（2）按本次分析结果的元素平均浓度克拉克值统计，将矿层中的富集元素分为4组：①超强富集元素，浓度克拉克值 >1000，包括 Mo、As、Cd、Sb；②强富集元素，100 < 浓度克拉克值 <1000，包括 Sc、Ni、Te、Tl、U；③中富集元素，10 < 浓度克拉克值 < 100，包括 V、Cu、Zn、Ge、W、Pb、Bi；④弱富集元素，1 < 浓度克拉克值 <10，包括 Rb、Y、Sn、Ba、Cs。

（3）大部分伴生元素的富集趋势一般都自矿层→黑色页岩→磷块岩递减（见表2-10、图2-3），而少数元素如 Sc、Ga、Rb、Te、Ba 则呈黑色页岩→矿层→磷块岩递减的趋势，Y 在磷块岩中相对富集，这可能和 Y^{3+} 易以类质同象替换磷灰石的 Ca^{2+} 的方式进入磷灰石的晶格有关。

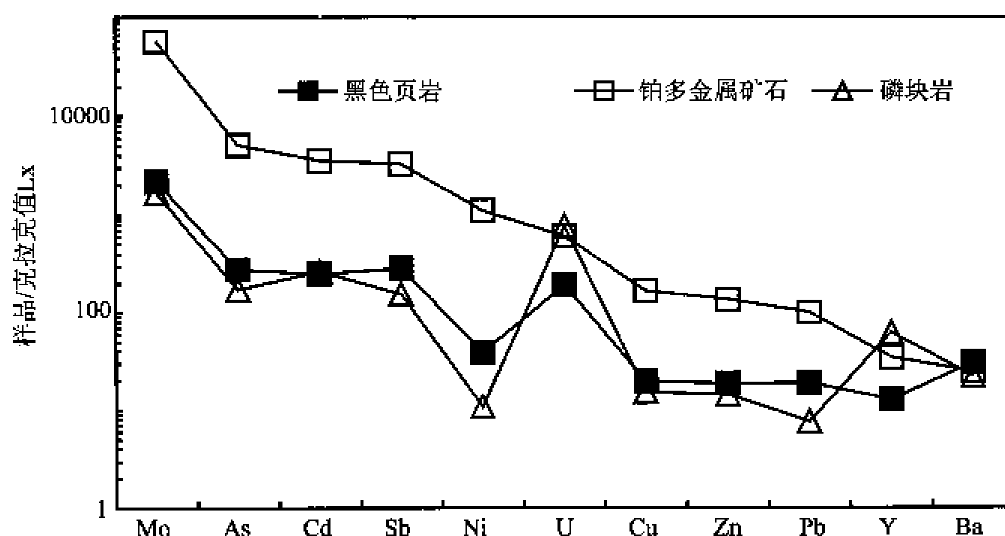


图2-3　华南下寒武统黑色岩系中各类岩石的主要微量元素的浓度克拉克值比较图

Fig. 2-3　The diagram of trace elements of black rock series of South China

元素及组合地球化学特征如下：

1. Mo、S

Mo 在矿层中富集趋势十分明显，含量为2.67% ~6.37%，在矿层中主要以非晶质的 Mo-S-C 矿物形式存在，其分子式为（Mo，Fe，Ni)$_3$（S，As)$_6$C$_{10}$（Kao L S et al.，2001）。Mo 在黑色页岩中也较为富集，但含量小于1%。此类黑色页岩的 Mo 品位高，极

具开采价值，遵义 Mo 矿年产 Mo 可达1000t，是目前唯一从黑色页岩中开采的 Mo 矿（陈永清等，2003）。Mo 的富集与生物、岩浆作用有关（刘英俊等，1984、1987；罗泰义等，2003）。

2. Ni、V

Ni 在矿层中为强富集元素，含量为 1.25% ~4.15%；Ni 在黑色页岩中含量较低，最高只有 0.23%，Ni 主要以针镍矿、辉砷镍矿、含镍黄铁矿等硫化物的形式存在。

V 在矿层中属于中富集元素，含量为 $508.93\times10^{-6}\sim3002.78\times10^{-6}$；在黑色页岩中含量稍低，为 $221.52\times10^{-6}\sim2882.39\times10^{-6}$。在华南下寒武统黑色岩系中存在分布十分广泛的钒矿层，富集区域大，但富集系数相对较低。V 是陆生和海生生物的微量组分之一，它主要是通过生物作用积聚成矿（张爱云等，1987；吴朝东等，1999c、1999d）。另外，V^{4+} 可在干酪根的卟啉化合物中稳定存在（吴朝东、陈其英，1995a；吴朝东等，1999c）。

冯彩霞等（2002）提到 Hatch 等人对北美堪萨斯州上宾夕法尼亚系的黑色页岩研究表明，V/（V + Ni）值为 0.84 ~0.95，代表水体分层，水体底层为富 H_2S 的厌氧环境；中等比值 0.54 ~0.82，指示为水体分层不明显的厌氧环境；较低比值 0.46 ~0.60，指示为水体分层弱的贫氧环境。铂多金属矿层的 V/（V + Ni）值为 0.02 ~0.89，平均值为 0.21，属于较低比值范围，指示其成矿环境为贫氧环境；华南下寒武统黑色岩系中黑色页岩的 V/（V + Ni）值为 0.34 ~0.96，平均值为 0.70，指示为厌氧环境。

3. As、Sb

As 在矿层中超强富集，含量为 $645.06\times10^{-6}\sim11774\times10^{-6}$，其浓度克拉克值为 2500.9 ~3798.1，主要以辉砷镍矿、黝铜矿的形式存在。砷的地球化学特性表明，As 的富集与生物化学作用、热液火山作用密切相关。As 在沉积岩中可以存在于黄铁矿、粘土矿物和有机质中；戈尔德施密还提出 As 的富集可能和氢氧化铁沉积有关，氢氧化铁凝聚速度越快，砷被吸附得就越多（刘英俊等，1984、1987）；李有禹（1997）等提出 As 的大量富集与火山喷气作用关系密切，从而造成在火山作用产物中的富集趋势。

Sb 在矿层中含量为 $263.58\times10^{-6}\sim520.7\times10^{-6}$，浓度克拉克值为 1317.9 ~2603.5，可能主要与 As 呈完全类质同象的方式存在于黝铜矿。Marchig（1982）在研究了现代大洋热水沉积物的微量元素后指出，Sb、As 可作为区别热水沉积物和正常沉积物的标志。热水沉积物中 Sb 含量为 7×10^{-6}，As 含量为 100×10^{-6}。而本书研究矿层的 As 和 Sb 含量均远远大于上述标准值，指示热水参与了矿层的成矿作用。

4. Sr、Ba

Ba 为矿层中的弱富集元素，含量为 $800.29\times10^{-6}\sim5823.56\times10^{-6}$；Ba 常以独立矿物重晶石在黑色页岩围岩中相对富集，含量为 $752.69\times10^{-6}\sim7955.17\times10^{-6}$。此特征与海底喷流矿床相似。该元素的地球化学性质表明，其富集也多与热液作用有关（李有禹，1997）。Sr 在铂多金属矿层和黑色页岩中均不富集，但在磷块岩中却相对富集，因 Sr^{2+} 极易以类质同象替换磷灰石中的 Ca^{2+} 进入其晶格。

夏学惠等（1999）认为 Sr/Ba 比值可作为衡量热液作用和沉积作用的尺度，Sr/Ba 比值愈小，愈能反映其热液作用因素，如沉积型铁矿 Sr > Ba，而热液型铁矿 Sr < Ba，热液沉积岩中 Sr/Ba 比值为 0.04。本区矿层 Sr/Ba 比值仅为 0.02 ~0.53，平均值为 0.18；黑

色页岩的 Sr/Ba 比值为 0.01 ~ 0.21，平均值为 0.07，表明它们具有热水沉积成因的特征。

5. U、Th

U 是矿层中的强富集元素，含量为 $57.01 \times 10^{-6} \sim 832.37 \times 10^{-6}$；其在黑色页岩中含量较低，为 $27.47 \times 10^{-6} \sim 152.69 \times 10^{-6}$。Th 在矿层和黑色页岩中均不富集，两者的Th/U 比值小，分别为 0.07 ~ 0.37、0.07 ~ 0.28。说明在黑色岩系中存在 U 的矿化作用。从 U－Th关系图（图2－4）中可看出，U/Th 比值远远大于 1，且可用来表示氧化还原指标的 $\delta U > 1$（$\delta U = 2U/(U + Th/3)$），亦再次证实了华南下寒武统铂多金属矿的成矿过程有热水作用的参与。

6. V/Sc

Hiroto Kimura 等（2002）研究得出，V 是一种对氧化还原条件敏感的元素，容易在缺氧或近缺氧水的下伏沉积物中富集。如果 V 的浓度用 Sc 的丰度来校正的话，V 的富集程度将得到最有效的表达，因为 V 和 Sc 都是不可溶性的，而且 V 随 Sc 呈比例地变化。

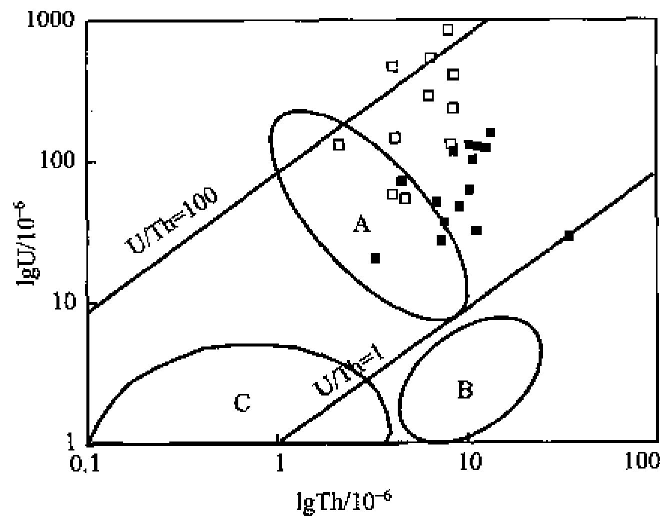


图 2－4 华南下寒武统黑色岩系中黑色页岩和铂多金属矿层的 LgTh－LgU 图解

（修改自吴朝东等，1999a、1999c）

Fig. 2－4 The diagram of LgTh－LgU of PGE polymetallic ore and black shale of the Lower Cambrian black rock series of South China

A—太平洋隆起沉积物；B—正常远洋；C—古热水喷溢沉积；图例同图 2－2

本书研究的岩样的 V/Sc 比值都为高值（表2－3、2－4），矿层中 V/Sc 的平均比值为 290.68，黑色页岩的 V/Sc 平均比值为 105.47。V/Sc 的高比值指示黑色岩系的成矿环境为缺氧的沉积环境。

V、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Mo、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、W、Tl、Pb、U 等元素的富集说明和深源物质的加入有关（于炳松等，2002）。Th/Sc、La/Sc、Th/U、La/Th 比值低，Eu 负异常不显著（见后文），这些共同特征反映一种富镁铁质物源的存在，表明经历了海底热事件（于炳松等，2002）。U 和稀土元素的富集不是偶然的，其中存在着必然的联系（陈迪云等，1995）。二者都易以碳酸盐配合物形式迁移，并在相似的条件下沉淀富集。从第二章内容可知，华南黑色岩系中有丰富的碳酸盐矿物，可能为这些元素的富集作出了一定的贡献。

表 2－3 华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿层的微量元素含量($\times 10^{-6}$)及其浓度克拉克值

Table 2－3 Compositions of trace elements and the Clarke values of PGE－polymetallic ores of the Lower Cambrian black rock series of South China

样号	S*	Li	Be	Sc	V	Co	Ni	Cu	Zn
200201	212462.1	6.23(0.57)	0.40(0.24)	1.41(63.92)	1072.18(8.38)	146.69(5.87)	16993.15(333.20)	672.25(28.01)	505.45(6.92)
200208	146095.7	11.68(1.06)	0.83(0.49)	4.04(183.86)	957.55(7.48)	132.74(5.31)	20407.00(400.14)	274.18(11.42)	105.65(1.45)
200209	13170.04	42.89(3.90)	3.16(1.86)	10.87(494.19)	1901.13(14.85)	3.35(0.13)	236.87(4.64)	33.20(1.38)	143.22(1.96)
200210	45809.48	42.71(3.88)	3.14(1.85)	10.93(496.66)	1895.63(14.81)	3.29(0.13)	231.18(4.53)	28.07(1.17)	135.72(1.86)
200216	126600.6	19.60(1.78)	1.40(0.83)	4.19(190.27)	709.83(5.55)	126.68(5.07)	25162.33(493.38)	1767.54(73.65)	4848.08(66.41)
200222	105992.4	33.42(3.04)	2.17(1.28)	4.75(215.71)	1467.12(11.46)	179.22(7.17)	36180.75(709.43)	1726.15(71.92)	7313.52(100.19)
200226	153750.9	59.32(5.39)	1.11(0.65)	2.92(132.85)	987.29(7.71)	132.53(5.30)	28218.04(553.29)	1769.42(73.73)	5928.54(81.21)
200227	109779.4	13.45(1.22)	1.75(1.03)	5.55(252.09)	508.92(3.98)	175.78(7.03)	28847.65(565.64)	2294.65(95.61)	2875.18(39.39)
200240	158208.2	30.34(2.76)	1.26(0.74)	4.24(192.89)	1262.53(9.86)	106.44(4.26)	30575.72(599.52)	938.61(39.11)	4757.09(65.17)
200245	93370.17	33.97(3.09)	7.80(4.59)	7.66(348.06)	1054.17(8.24)	173.44(6.94)	41530.96(814.33)	2066.77(86.12)	491.68(6.74)
200249	104834.7	56.72(5.16)	2.51(1.47)	5.93(269.51)	3002.78(23.46)	77.22(3.09)	12488.46(244.87)	487.09(20.30)	1207.21(16.54)
平均值	115461.24	31.85(2.90)	2.32(1.37)	5.68(258.18)	1347.19(10.52)	114.30(4.57)	21897.47(429.36)	1096.18(45.67)	2573.76(35.26)

续表

样号	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Mo
200201	9.41(0.59)	19.98(15.98)	9733.14(3139.72)	18.14(2.27)	63.76(0.20)	31.48(1.57)	35.56(0.29)	63673.22(97958.80)
200208	13.73(0.86)	20.76(16.60)	11174.73(3604.75)	48.51(6.06)	57.41(0.18)	14.99(0.75)	69.97(0.57)	30904.17(47544.87)
200209	29.50(1.84)	2.73(2.18)	645.06(208.08)	139.00(17.37)	31.70(0.10)	30.47(1.52)	157.67(1.28)	1069.08(1644.74)
200210	29.60(1.85)	2.74(2.19)	635.44(204.98)	139.25(17.41)	31.83(0.10)	30.66(1.53)	155.63(1.27)	943.31(1451.24)
200216	14.27(0.89)	12.19(9.75)	11774.23(3798.14)	31.75(3.97)	271.12(0.83)	129.70(6.48)	54.61(0.44)	52715.06(81100.09)
200222	21.91(1.37)	17.55(14.04)	9715.84(3134.14)	45.25(5.66)	350.75(1.08)	224.17(11.21)	78.46(0.64)	40507.86(62319.78)
200226	9.59(0.60)	10.46(8.37)	10163.70(3278.61)	20.01(2.50)	231.31(0.71)	91.93(4.60)	34.15(0.28)	49489.12(76137.11)
200227	20.97(1.31)	9.08(7.26)	9843.17(3175.22)	48.37(6.05)	249.88(0.77)	137.31(6.87)	72.85(0.59)	26604.66(40930.24)
200240	16.20(1.01)	22.88(18.30)	10620.46(3425.95)	19.52(2.44)	485.54(1.49)	368.04(18.40)	27.01(0.22)	34002.77(52311.96)
200245	28.47(1.78)	31.94(25.55)	7796.27(2514.93)	32.18(4.02)	392.34(1.21)	240.18(12.01)	33.11(0.27)	20558.22(31628.04)
200249	23.30(1.46)	23.93(19.14)	7752.66(2500.86)	70.35(8.79)	314.04(0.97)	196.16(9.81)	81.31(0.66)	32822.32(50495.88)
平均值	19.72(1.23)	15.84(12.67)	8168.61(2635.03)	55.67(6.96)	225.43(0.69)	135.92(6.80)	72.76(0.59)	32117.25(49411.16)

续表

样号	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	W	Tl
200201	175.62(2341.63)	0.53(10.69)	5.92(3.95)	520.70(2603.49)	3.04(607.50)	19.90(7.65)	920.09(2.36)	9.87(14.30)	584.58(1498.93)
200208	84.29(1123.86)	0.27(5.41)	4.49(3.00)	285.21(1426.05)	1.81(362.60)	12.59(4.84)	2366.14(6.07)	7.59(10.99)	373.55(957.82)
200209	4.13(55.10)	0.08(1.69)	4.86(3.24)	31.38(156.88)	0.63(126.36)	25.62(9.85)	1158.22(2.97)	2.92(4.23)	31.04(79.58)
200210	3.80(50.70)	0.08(1.60)	4.59(3.06)	31.51(157.57)	0.51(102.01)	25.51(9.81)	1161.72(2.98)	2.87(4.16)	31.65(81.14)
200216	219.60(2928.00)	0.63(12.68)	6.90(4.60)	525.55(2627.75)	2.42(484.33)	9.48(3.65)	800.29(2.05)	30.87(44.74)	344.20(882.56)
200222	199.22(2656.33)	0.56(11.25)	10.85(7.24)	395.07(1975.36)	5.15(1029.01)	10.69(4.11)	948.79(2.43)	23.90(34.64)	273.68(701.75)
200226	193.38(2578.44)	0.57(11.41)	8.68(5.79)	427.57(2137.83)	2.32(464.72)	8.44(3.25)	1506.81(3.86)	26.99(39.11)	339.86(871.44)
200227	128.93(1719.01)	0.46(9.18)	8.19(5.46)	263.58(1317.89)	3.54(707.72)	5.66(2.18)	1175.44(3.01)	19.59(28.39)	225.72(578.78)
200240	207.91(2772.10)	0.30(6.06)	4.12(2.75)	405.52(2027.60)	2.62(524.30)	7.26(2.79)	908.17(2.33)	7.84(11.37)	288.41(739.50)
200245	79.11(1054.78)	0.24(4.85)	4.21(2.81)	279.92(1399.62)	2.08(415.96)	5.12(1.97)	5823.56(14.93)	7.81(11.32)	190.09(487.41)
200249	123.17(1642.33)	0.34(6.79)	6.62(4.41)	314.62(1573.09)	1.94(388.98)	11.81(4.54)	3027.49(7.76)	13.90(20.15)	239.10(613.07)
平均值	129.02(1720.21)	0.37(7.42)	6.31(4.21)	316.42(1582.10)	2.37(473.95)	12.92(4.97)	1799.70(4.61)	14.01(20.31)	265.63(681.09)

续表

样号	Pb	Bi	Th	U	δU	Th/U	Th/Sc	Sr/Ba	V/Sc	V/(V+Ni)
200201	740.50(58.77)	9.44(34.98)	2.18(0.39)	126.79(89.29)	1.99	0.02	1.55	0.07	762.47	0.06
200208	401.54(31.87)	16.99(62.91)	4.32(0.77)	57.01(40.14)	1.95	0.08	1.07	0.02	236.73	0.04
200209	135.36(10.74)	3.13(11.58)	8.86(1.58)	127.83(90.02)	1.95	0.07	0.82	0.03	174.86	0.89
200210	135.67(10.77)	3.10(11.48)	8.69(1.55)	130.78(92.10)	1.96	0.07	0.80	0.03	173.49	0.89
200216	471.24(37.40)	12.43(46.04)	6.76(1.21)	281.57(198.29)	1.98	0.02	1.62	0.34	169.57	0.03
200222	393.46(31.23)	7.40(27.41)	6.89(1.23)	521.10(366.97)	1.99	0.01	1.45	0.37	309.15	0.04
200226	421.31(33.44)	8.46(31.34)	4.40(0.79)	143.25(100.88)	1.98	0.03	1.51	0.15	337.81	0.03
200227	289.52(22.98)	18.26(67.63)	8.97(1.60)	230.67(162.44)	1.97	0.04	1.62	0.21	91.76	0.02
200240	218.85(17.37)	4.55(16.85)	4.23(0.75)	463.14(326.15)	1.99	0.01	1.00	0.53	297.51	0.04
200245	101.45(8.05)	10.11(37.45)	8.55(1.53)	832.37(586.18)	1.99	0.01	1.12	0.07	137.67	0.02
200249	98.36(7.81)	3.00(11.10)	8.96(1.60)	395.88(278.79)	1.99	0.02	1.51	0.10	506.43	0.19
平均值	309.75(24.58)	8.81(32.62)	6.62(1.18)	300.94(211.93)	1.98	0.03	1.28	0.18	290.68	0.21

注：* 示为 XRF 粉末压饼法测试；其余微量元素含量均用 ICP－MS 方法测试；括号内为元素的浓度克拉克值，采用的克拉克值为大陆地壳整体的元素丰度值[Geochemical Earth Reference Model(GERM)]，参考自(韩吟文等，2003)。

表 2－4　华南下寒武统黑色岩系中黑色页岩的微量元素含量（$\times 10^{-6}$）及其浓度克拉克值

Table 2－4　Compositions of trace elements and the Clarke values of the black shales of the Lower Cambrian black rock series of South China

样号	S*	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn
200203	14029.43	28.04(2.55)	3.11(1.83)	11.21(509.66)	2138.49(16.71)	132.11(1.11)	2.05(0.08)	134.77(2.64)	22.92(0.96)	121.26(1.66)
200204	6774.76	23.40(2.13)	2.74(1.61)	10.98(499.05)	1981.45(15.48)	117.42(0.99)	1.35(0.05)	109.96(2.16)	16.34(0.68)	39.93(0.55)
200206	15919.69	26.32(2.39)	2.76(1.62)	12.92(587.44)	680.61(5.32)	101.15(0.85)	4.98(0.20)	186.62(3.66)	27.37(1.14)	78.24(1.07)
200207	22895.13	25.44(2.31)	2.55(1.50)	11.98(544.71)	1246.14(9.74)	100.64(0.85)	12.22(0.49)	336.87(6.61)	38.03(1.58)	123.67(1.69)
200212	2185.16	52.34(4.76)	4.03(2.37)	3.24(147.46)	582.15(4.55)	54.42(0.46)	0.66(0.03)	25.30(0.50)	96.28(4.01)	41.02(0.56)
200214	34647.84	21.81(1.98)	3.25(1.91)	10.26(466.38)	221.52(1.73)	79.81(0.67)	23.99(0.96)	433.69(8.50)	67.90(2.83)	390.48(5.35)
200215	42008.36	40.40(3.67)	2.86(1.68)	10.19(463.32)	243.68(1.90)	74.06(0.62)	30.93(1.24)	2380.96(46.69)	231.62(9.65)	498.00(6.82)
200219	20919.4	19.78(1.80)	3.04(1.79)	11.94(542.75)	1674.94(13.09)	88.41(0.74)	20.61(0.82)	279.15(5.47)	47.93(2.00)	183.67(2.52)
200220	33757.14	25.53(2.32)	2.95(1.74)	9.19(417.81)	275.86(2.16)	76.70(0.64)	28.14(1.13)	361.77(7.09)	88.60(3.69)	602.47(8.25)
200221	36240.9	22.65(2.06)	3.46(2.03)	11.21(509.52)	234.55(1.83)	81.22(0.68)	26.55(1.06)	399.51(7.83)	84.27(3.51)	405.47(5.55)
200238	28087.64	16.23(1.48)	1.44(0.85)	5.68(258.06)	454.11(3.55)	36.02(0.30)	14.17(0.57)	102.85(2.02)	67.26(2.80)	67.30(0.92)
200239	36904.18	89.51(8.14)	4.69(2.76)	11.43(519.45)	2882.39(22.52)	145.59(1.22)	24.43(0.98)	734.94(14.41)	161.71(6.74)	674.59(9.24)
200246	46466.66	55.21(5.02)	2.52(1.48)	7.20(327.19)	701.02(5.48)	63.62(0.53)	27.01(1.08)	215.26(4.22)	147.45(6.14)	45.70(0.63)
200247	35907.95	29.68(2.70)	2.26(1.33)	8.08(367.35)	912.93(7.13)	67.30(0.57)	19.41(0.78)	208.09(4.08)	95.26(3.97)	38.15(0.52)
200252	19083.96	13.45(1.22)	1.50(0.89)	5.80(263.42)	553.47(4.32)	39.89(0.34)	9.75(0.39)	167.97(3.29)	59.33(2.47)	278.15(3.81)
平均值	26388.55	32.65(2.97)	2.88(1.69)	9.42(428.24)	985.55(7.70)	83.89(0.70)	16.42(0.66)	405.18(7.94)	83.49(3.48)	239.21(3.28)

续表

样号	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
200203	26.21(1.64)	2.20(1.76)	174.70(56.36)	144.19(18.02)	35.88(0.11)	27.70(1.39)	145.70(1.18)	11.47(0.96)	355.48(546.89)
200204	23.69(1.48)	2.07(1.65)	52.04(16.79)	136.68(17.08)	30.05(0.09)	23.46(1.17)	149.42(1.21)	11.40(0.95)	200.53(308.51)
200206	29.86(1.87)	3.58(2.86)	776.63(250.53)	142.52(17.81)	189.16(0.58)	22.49(1.12)	155.32(1.26)	12.99(1.08)	1269.38(1952.89)
200207	24.97(1.56)	2.86(2.29)	555.06(179.05)	132.09(16.51)	110.61(0.34)	36.85(1.84)	146.25(1.19)	11.77(0.98)	1454.40(2237.54)
200212	43.87(2.74)	4.33(3.47)	201.22(64.91)	150.40(18.80)	114.44(0.35)	106.83(5.34)	291.48(2.37)	73.51(6.13)	183.06(281.63)
200214	19.17(1.20)	2.27(1.82)	168.12(54.23)	84.86(10.61)	69.56(0.21)	30.52(1.53)	119.99(0.98)	10.47(0.87)	293.74(451.91)
200215	24.72(1.55)	3.61(2.89)	988.54(318.88)	95.55(11.94)	191.27(0.59)	61.83(3.09)	136.82(1.11)	10.72(0.89)	2929.00(4506.15)
200219	19.82(1.24)	2.17(1.74)	118.10(38.10)	107.67(13.46)	79.19(0.24)	31.22(1.56)	167.73(1.36)	11.35(0.95)	193.53(297.74)
200220	18.90(1.18)	2.48(1.99)	136.68(44.09)	79.41(9.93)	76.40(0.24)	52.92(2.65)	124.82(1.01)	10.62(0.88)	407.77(627.34)
200221	21.25(1.33)	2.44(1.95)	188.91(60.94)	95.67(11.96)	65.85(0.20)	37.01(1.85)	124.23(1.01)	11.39(0.95)	352.47(542.26)
200238	6.88(0.43)	1.00(0.80)	37.24(12.01)	41.28(5.16)	116.24(0.36)	20.27(1.01)	45.29(0.37)	3.72(0.31)	151.10(232.46)
200239	23.80(1.49)	3.61(2.89)	235.18(75.86)	125.16(15.64)	136.33(0.42)	75.61(3.78)	125.46(1.02)	9.85(0.82)	747.21(1149.56)
200246	14.34(0.90)	1.75(1.40)	94.41(30.45)	78.01(9.75)	31.72(0.10)	42.19(2.11)	79.53(0.65)	6.60(0.55)	384.69(591.83)
200247	13.23(0.83)	1.51(1.21)	50.23(16.20)	82.98(10.37)	23.87(0.07)	31.03(1.55)	78.48(0.64)	6.10(0.51)	165.50(254.62)
200252	8.83(0.55)	1.42(1.13)	36.23(11.69)	48.88(6.11)	155.49(0.48)	19.98(1.00)	52.71(0.43)	3.94(0.33)	216.33(332.82)
平均值	21.30(1.33)	2.49(1.99)	254.22(82.01)	103.02(12.88)	95.07(0.29)	41.33(2.07)	129.55(1.05)	13.73(1.14)	620.28(954.28)

续表

样号	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	Hf	Ta
200203	2.07(27.57)	0.12(2.41)	13.03(8.68)	17.63(88.13)	3.27(653.55)	24.51(9.43)	1439.42(3.69)	3.76(1.02)	0.98(1.39)
200204	1.71(22.85)	0.16(3.15)	22.71(15.14)	12.77(63.87)	0.81(162.69)	20.82(8.01)	1282.20(3.29)	3.93(1.06)	0.93(1.32)
200206	4.43(59.01)	0.09(1.76)	4.69(3.12)	42.08(210.38)	0.49(98.71)	22.05(8.48)	7945.73(20.37)	4.58(1.24)	1.14(1.62)
200207	5.48(73.05)	0.08(1.70)	4.75(3.17)	32.72(163.60)	3.28(655.07)	20.99(8.07)	3950.94(10.13)	4.12(1.11)	1.03(1.48)
200212	1.25(16.73)	0.25(4.98)	17.27(11.51)	13.26(66.32)	7.49(1498.24)	20.99(8.07)	7955.17(20.40)	16.21(4.38)	9.46(13.51)
200214	4.28(57.01)	0.05(0.99)	3.45(2.30)	15.34(76.70)	0.25(50.20)	7.90(3.04)	1025.86(2.63)	3.33(0.90)	0.78(1.11)
200215	12.90(172.02)	0.09(1.74)	4.45(2.97)	44.17(220.84)	1.50(299.97)	9.84(3.79)	1169.15(3.00)	4.03(1.09)	0.86(1.23)
200219	2.66(35.52)	0.07(1.49)	4.00(2.67)	8.24(41.20)	9.09(1817.62)	12.31(4.74)	1557.72(3.99)	4.56(1.23)	0.91(1.31)
200220	7.92(105.59)	0.08(1.64)	2.51(1.67)	12.94(64.72)	0.32(64.26)	7.68(2.95)	981.07(2.52)	3.43(0.93)	0.76(1.09)
200221	4.62(61.64)	0.13(2.60)	10.18(6.79)	17.32(86.62)	0.73(146.83)	9.94(3.82)	1191.55(3.06)	3.55(0.96)	0.83(1.19)
200238	4.13(55.13)	0.11(2.28)	24.09(16.06)	4.83(24.14)	2.51(502.57)	3.19(1.23)	791.31(2.03)	1.16(0.31)	0.29(0.41)
200239	16.16(215.45)	0.08(1.59)	3.44(2.29)	18.13(90.64)	0.65(129.61)	14.33(5.51)	2452.22(6.29)	3.38(0.91)	0.88(1.25)
200246	2.16(28.83)	0.06(1.18)	2.30(1.53)	9.02(45.09)	0.39(77.57)	7.87(3.03)	898.35(2.30)	2.17(0.59)	0.55(0.79)
200247	1.51(20.13)	0.09(1.73)	5.61(3.74)	7.86(39.29)	5.74(1147.47)	6.71(2.58)	874.82(2.24)	2.15(0.58)	0.64(0.92)
200252	10.37(138.25)	0.07(1.49)	5.35(3.56)	2.95(14.74)	2.17(433.72)	3.82(1.47)	752.69(1.93)	1.40(0.38)	0.32(0.46)
平均值	5.44(72.59)	0.10(2.05)	8.52(5.68)	17.28(86.42)	2.58(515.87)	12.86(4.95)	2284.55(5.86)	4.12(1.11)	1.36(1.94)

续表

样号	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	δU	Th/U	Th/Sc	Sr/Ba	V/Sc	V/(V+Ni)
200203	2.73(3.95)	11.33(29.06)	43.55(3.46)	1.00(3.71)	7.83(1.40)	35.84(25.24)	1.86	0.22	0.70	0.02	190.72	0.94
200204	3.76(5.45)	4.45(11.40)	ĭ0.03(0.80)	0.77(2.85)	7.79(1.39)	27.47(19.34)	1.83	0.28	0.71	0.02	180.47	0.95
200206	4.36(6.32)	35.23(90.34)	116.80(9.27)	2.92(10.82)	11.14(1.99)	62.53(44.03)	1.89	0.18	0.86	0.02	52.66	0.78
200207	3.59(5.20)	14.97(38.39)	71.55(5.68)	1.32(4.89)	9.57(1.71)	46.23(32.56)	1.87	0.21	0.80	0.03	103.99	0.79
200212	1.31(1.90)	7.37(18.90)	64.84(5.15)	1.37(5.08)	34.10(6.09)	28.70(20.21)	1.43	1.19	10.51	0.01	179.45	0.96
200214	2.49(3.61)	4.27(10.94)	31.61(2.51)	0.59(2.18)	11.37(2.03)	96.26(67.79)	1.92	0.12	1.11	0.07	21.59	0.34
200215	4.07(5.90)	28.44(72.93)	56.44(4.48)	2.07(7.67)	13.26(2.37)	119.03(83.82)	1.93	0.11	1.30	0.16	23.91	0.09
200219	1.76(2.56)	5.28(13.55)	29.82(2.37)	0.36(1.35)	11.75(2.10)	31.57(22.23)	1.78	0.37	0.98	0.05	140.27	0.86
200220	2.46(3.57)	4.30(11.03)	37.12(2.95)	0.64(2.37)	11.20(2.00)	127.08(89.49)	1.94	0.09	1.22	0.08	30.01	0.43
200221	3.45(5.00)	5.50(14.09)	39.75(3.16)	0.68(2.53)	12.27(2.19)	120.94(85.17)	1.93	0.10	1.09	0.06	20.92	0.37
200238	1.37(1.99)	4.35(11.16)	16.51(1.31)	0.30(1.12)	4.74(0.85)	69.95(49.26)	1.96	0.07	0.83	0.15	79.99	0.82
200239	2.34(3.39)	19.61(50.28)	32.54(2.58)	0.74(2.73)	14.32(2.56)	152.69(107.53)	1.94	0.09	1.25	0.06	252.22	0.80
200246	2.57(3.73)	9.88(25.33)	36.83(2.92)	0.68(2.52)	9.04(1.62)	113.01(79.59)	1.95	0.08	1.26	0.04	97.39	0.77
200247	2.44(3.53)	7.17(18.40)	27.05(2.15)	0.54(1.99)	7.43(1.33)	50.77(35.75)	1.91	0.15	0.92	0.03	112.96	0.81
200252	2.30(3.34)	3.15(8.09)	18.26(1.45)	0.35(1.31)	5.01(0.90)	51.49(36.26)	1.94	0.10	0.87	0.21	95.50	0.77
平均值	2.73(3.96)	11.02(28.26)	42.18(3.35)	0.96(3.54)	11.39(2.03)	75.57(53.22)	1.87	0.22	1.63	0.07	105.47	0.70

注：* 示为 XRF 粉末压饼法测试；其余微量元素含量均用 ICP - MS 方法测试；括号内为元素的浓度克拉克值，采用的克拉克值为大陆地壳整体的元素丰度值[Geochemical Earth Reference Model(GERM)]，参考自(韩吟文等，2003)。

三、稀土元素地球化学特征

1. REE 组成

华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿层和黑色页岩稀土组成及其后太古宙页岩（PAAS）标准化曲线见表2-5、2-6和图2-5，其中可见：①华南下寒武统铂多金属矿层的稀土总量（ΣREE）含量高、变化大，为$82.5\times10^{-6}\sim833.92\times10^{-6}$，平均$385.58\times10^{-6}$；黑色炭质页岩的ΣREE为$51.32\times10^{-6}\sim440.91\times10^{-6}$，平均$163.1\times10^{-6}$。从以上和表2-5、2-6数据可看出，矿层的稀土总量较大，相当于PAAS的REE（183×10^{-6}）的0.5~4.5倍；黑色页岩的REE较小，相当于PAAS的REE的0.3~2.4倍；②铂多金属矿层、黑色页岩都富集轻稀土（LREE）而亏损重稀土（HREE），相对于黑色页岩，铂多金属矿层的轻重稀土分馏更为明显。矿层的ΣLREE/ΣHREE介于5.45~12.23之间，平均值为7.76；黑色页岩的ΣLREE/ΣHREE为4.52~11.96，平均值为7.44。铂多金属矿层和黑色页岩的ΣLREE/ΣHREE值如此接近，说明其成矿物源一致。虽然亏损HREE，但相比PAAS的HREE的平均值17.5×10^{-6}来说，矿层中大多数样品的HREE仍较高，为$31.31\times10^{-6}\sim129.26\times10^{-6}$；黑色页岩中少数样品的HREE达$18.39\times10^{-6}\sim70.8\times10^{-6}$。

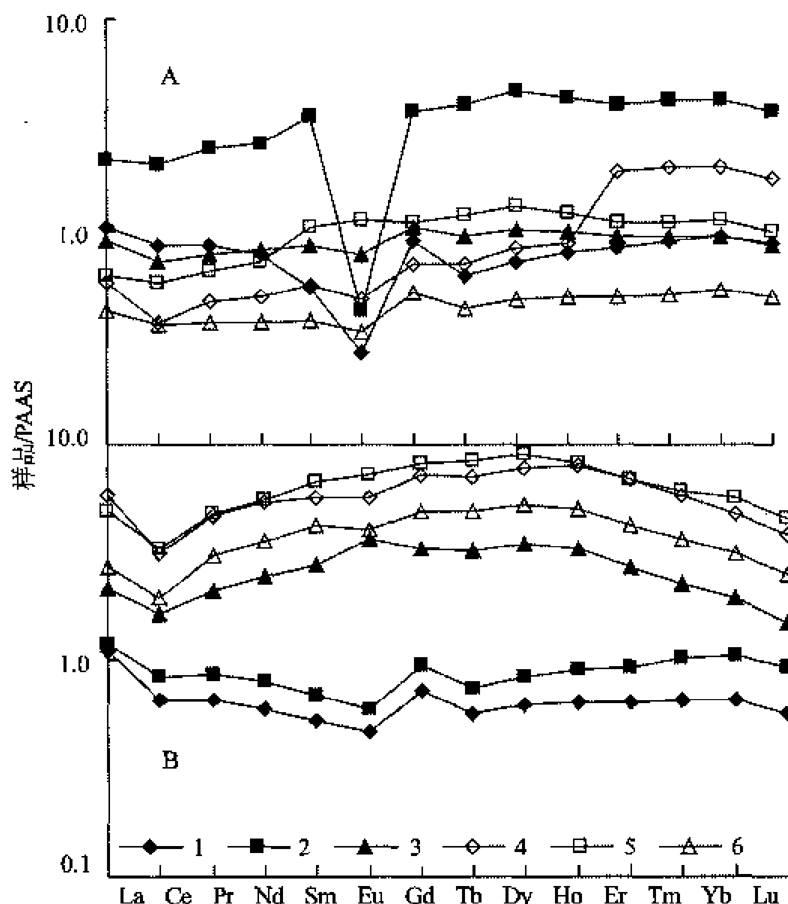


图2-5 华南下寒武统黑色岩系中黑色页岩（A）和铂多金属矿层（B）稀土元素配分模式图

Fig. 2-5 PAAS-normalized REE distribution patterns of black shales (A) and PGE polymetallic deposit (B) of the Lower Cambrian black rock series of South China PAAS denotes Post-Achaean Australian shale

1—新土沟；2—中南村；3—黄家湾；4—大坪；5—柑子坪；6—后坪

锆石是众所周知的 HREE 富集矿物，但表 2－3、2－4 中显示出低含量的 Zr，说明 HREE 的富集并非由锆石所致。

2. Ce 异常

本书所分析样品的 Ce 异常系数［$\delta Ce = 2Ce_N/(La_N + Pr_N)$］见表 2－5、2－6。为避免 La 的不准确测量造成 δCe 的计算误差，作者用公式 $\delta Ce = 3Ce_N/(2La_N + Pr_N)$ 计算了 Ce 异常系数，两者所得结果差别甚小。表 2－5、2－6 和图 2－7（A）可见：①所有样品均出现较小的 Ce 负异常，δCe 介于 0.6～0.94，其中铂多金属矿层 δCe 相对黑色页岩的更低，前者为 0.6～0.84，平均值 0.74，而后者变化于 0.72～0.94，平均值 0.87；②铂多金属矿层和黑色页岩的 δCe 和 ΣREE 之间均不具相关性，统计显示其 R^2 分别等于 0.3349、0.0097。

在轻稀土富集型岩石样品中，La 有时会超常富集，从而造成 δCe 计算上的失真（Shields G，Stille P，2001），为解决此问题，Bau 等（1996）引入了 Pr 异常系数［$\delta Pr = 2Pr_N/(Ce_N + Nd_N)$］的概念。由于 Pr 和 Nd 均为 +3 价，在地质过程中不可能形成 Pr 和 Nd 的异常，地质样品中 Ce 的负异常必然导致 $\delta Pr \geq 1$；同时，如果样品中 $\delta Pr = 1$，则任何 Ce 的异常必由 La 的异常富集所致（Shields G，Stille P，2001）。图 2－6 可见，华南黑色页岩和铂多金属矿层的部分样品投点落在 C2 区，表明其 Ce 异常为真正的负异常；投点落在 B1 区，表明其 Ce 异常并非真正的负异常，而是受到 La 的异常富集影响。

华南下寒武统黑色岩系形成于相对活动的扬子陆棚海与江南边缘过渡地带，属于陆缘海环境。Murray 等（1990）在研究了大洋中脊、大洋盆地和大陆边缘等不同沉积大地构造环境中页岩的 δCe 值后认为，从大洋中脊到大陆边缘，Ce 亏损逐渐不明显。且大陆边缘环境由无明显 Ce 异常到出现 Ce 正异常。铂多金属矿层和黑色页岩的 δCe 分别为 0.6～0.84、0.72～0.94，较符合上述规律；前者的 δCe 值明显小于后者，亦与 Ce 的异常程度和海水深度成正比的规律吻合，且与铂多金属矿层形成深度大于黑色页岩的事实相符。

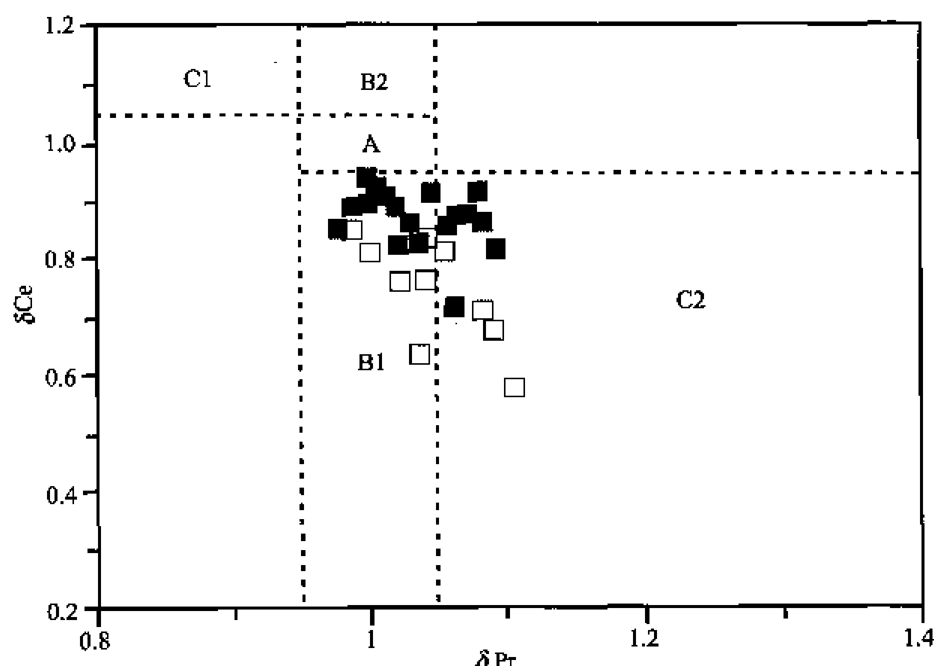


图 2－6 华南下寒武统黑色岩系中黑色页岩和铂多金属矿层的 δPr－δCe 图解

Fig. 2－6 δPr－δCe diagram of black shales and PGE polymetallic deposit of the Lower Cambrian black rock series of South China

■代表黑色页岩；□代表铂多金属矿层；A—无异常区域；B1—正 La 异常导致视负 Ce 异常区域；B2—负 La 异常导致视 Ce 正异常区域；C1—真正 Ce 正异常区域；C2—真正 Ce 负异常区域

表 2－5　华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿层稀土元素组成($\times 10^{-6}$)及相关参数

Table 2－5　Compositions of rare earth elements and the Clarke values of PGE－polymetallic ores of the Lower Cambrian black rock series of South China

样号	200201	200208	200209	200210	200216	200222	200226	200227	200240	200245	200249
La	54.61	26.25	44.88	45.65	72.46	121.32	55.18	77.15	215.6	183.06	101.69
Ce	55.11	33.16	68.22	66.96	119.13	186.72	84.26	135.01	248.78	261.34	155.53
Pr	6.3	3.52	7.59	7.69	15.48	29.48	11.51	17.49	41.1	42.08	26.51
Nd	21.74	11.12	25.1	25.68	63.84	121.09	47.43	73.72	168.57	173.07	112.85
Sm	3.46	1.53	3.91	3.84	12.87	23.76	9.29	14.76	31.13	37.22	22.97
Eu	0.75	0.14	0.65	0.65	3.48	6.06	2.61	3.72	6.07	7.89	4.35
Gd	3.99	1.95	4.32	4.49	12.6	23.73	9.45	14.5	33.4	37.26	22.49
Tb	0.5	0.23	0.58	0.57	2.04	3.8	1.47	2.38	5.31	6.29	3.68
Dy	2.97	1.52	3.76	3.74	12.63	23.23	9.07	14.88	33.84	38.58	22.96
Ho	0.66	0.38	0.88	0.9	2.82	5.03	1.95	3.15	7.86	8.04	4.93
Er	1.74	1.13	2.66	2.66	6.89	11.85	4.77	7.68	19.46	19.39	12.11
Tm	0.22	0.17	0.39	0.41	0.85	1.31	0.59	0.89	2.25	2.39	1.42
Yb	1.36	1.22	2.92	2.93	5.13	7.49	3.6	5.31	13.06	15.4	8.55
Lu	0.17	0.17	0.41	0.4	0.61	0.86	0.42	0.65	1.61	1.92	1.07
ΣREE	153.56	82.5	166.28	166.57	330.81	565.73	241.6	371.28	828.04	833.92	501.12
ΣLREE	141.96	75.72	150.35	150.47	287.25	488.42	210.29	321.84	711.24	704.65	423.91
ΣHREE	11.6	6.78	15.93	16.09	43.56	77.3	31.31	49.44	116.8	129.26	77.21
ΣLREE/ΣHREE	12.23	11.16	9.44	9.35	6.59	6.32	6.72	6.51	6.09	5.45	5.49
δEu	0.93	0.36	0.74	0.72	1.27	1.19	1.29	1.18	0.87	0.98	0.89
δCe	0.64	0.76	0.84	0.81	0.82	0.72	0.77	0.84	0.6	0.68	0.69
ΔPr	1.03	1.04	1.04	1.05	1	1.08	1.02	0.98	1.1	1.09	1.09
δY	1.75	1.53	1.3	1.3	1.69	1.61	1.7	1.56	1.75	1.06	1.43
La_N/Nd_N	2.12	1.99	1.51	1.5	0.96	0.84	0.98	0.88	1.08	0.89	0.76

注:按澳大利亚后太古宙页岩 PAAS 标准化,参考自 Taylor S R, et al. ,1985。

表 2 - 6　华南下寒武统黑色岩系中黑色页岩稀土元素组成($\times 10^{-6}$)及相关参数

Table 2 - 6　Compositions of rare earth elements and the Clarke values of black shales of the Lower Cambrian black rock series of South China

样号	200203	200204	200206	200207	200212	200214	200215	200219	200220	200221	200238	200239	200246	200247	200252
La	36.88	32.63	46.77	42.73	82.5	34.42	58.63	32.36	42.34	38.05	9.64	52.31	27.93	19.66	15.66
Ce	61.69	55.22	82.88	74.18	163.29	60.92	92.83	54.69	67.86	69.1	17.9	69.75	56.6	36.07	28.39
Pr	7.29	6.42	9.17	8.03	21.99	6.99	10.42	7.32	8.37	8.07	2.36	9.4	7.15	4.45	3.45
Nd	23.79	21.37	28.06	25.72	82.47	26.13	39.79	26.45	31.85	29.74	9.38	35.81	28.58	17.98	13.03
Sm	3.07	2.74	3.18	3.23	19.41	4.69	7.07	5.08	5.97	5.67	2.19	6.59	7.23	4.66	2.6
Eu	0.43	0.39	0.09	0.29	0.46	0.74	1.37	0.84	1.2	0.99	0.55	0.88	1.5	0.97	0.5
Gd	4.01	3.44	5.09	4.51	17.1	4.72	7.57	5.01	6.04	5.58	2.14	7.12	6.34	4.15	2.74
Tb	0.49	0.42	0.45	0.55	3.02	0.68	1.12	0.76	0.92	0.81	0.37	1.12	1.08	0.76	0.41
Dy	3.3	2.84	2.68	3.89	20.03	4.06	7.17	4.82	5.74	4.91	2.47	7.47	6.62	4.93	2.61
Ho	0.81	0.7	0.68	1.02	4.22	0.91	1.62	1.04	1.3	1.07	0.57	1.8	1.38	1.06	0.59
Er	2.44	2.15	2.14	3.06	11.44	2.53	4.38	2.88	3.45	2.94	1.59	5.05	3.63	2.8	1.63
Tm	0.36	0.32	0.33	0.44	1.66	0.35	0.58	0.41	0.46	0.41	0.23	0.7	0.5	0.4	0.23
Yb	2.64	2.39	2.5	3.11	11.77	2.5	3.9	3.04	3.02	2.82	1.69	4.78	3.56	2.83	1.65
Lu	0.38	0.35	0.36	0.43	1.57	0.34	0.54	0.42	0.41	0.4	0.24	0.68	0.48	0.39	0.23
ΣREE	147.58	131.38	184.38	171.19	440.91	149.96	237	145.12	178.93	170.56	51.32	203.46	152.56	101.12	73.73
ΣLREE	133.16	118.77	170.16	154.18	370.11	133.89	210.11	126.74	157.6	151.61	42.02	174.74	128.98	83.81	63.64
ΣHREE	14.42	12.61	14.22	17.02	70.8	16.08	26.88	18.39	21.33	18.95	9.3	28.73	23.58	17.31	10.09
ΣLREE/ΣHREE	9.24	9.42	11.96	9.06	5.23	8.33	7.82	6.89	7.39	8	4.52	6.08	5.47	4.84	6.31
δEu	0.56	0.58	0.1	0.34	0.12	0.73	0.87	0.77	0.93	0.82	1.17	0.6	1.03	1.03	0.86
δCe	0.86	0.87	0.92	0.91	0.88	0.9	0.86	0.82	0.83	0.91	0.86	0.72	0.92	0.89	0.89
ΔPr	1.08	1.06	1.08	1.04	1.07	1	0.97	1.09	1.02	1.01	1.03	1.06	1	0.99	1.02
δY	1.31	1.29	1.29	1.43	0.9	1.23	1.41	1.08	1.5	1.25	1.32	1.6	1.08	1.05	1.25
La_N/Nd_N	1.31	1.29	1.4	1.4	0.84	1.11	1.24	1.03	1.12	1.08	0.87	1.23	0.82	0.92	1.01

注:按澳大利亚后太古宙页岩 PAAS 标准化,参考自 Taylor S R,et al. ,1985。

3. Eu 异常

铂多金属矿层、黑色页岩的 Eu 异常系数［$\delta Eu = 2Eu_N/(Sm_N + Gd_N)$］见表 2－5、表 2－6，可见两类样品的 Eu 均显示明显负异常到不明显正异常。其中铂多金属矿层 δEu 值为 0.36～1.29，平均值 0.95；黑色页岩的 δEu 变化于 0.1～1.17，平均值 0.7。两者的 δEu 与稀土总量（ΣREE）基本不存在相关性（图 2－7C），统计显示其 R^2 分别等于 0.0917、0.3243。

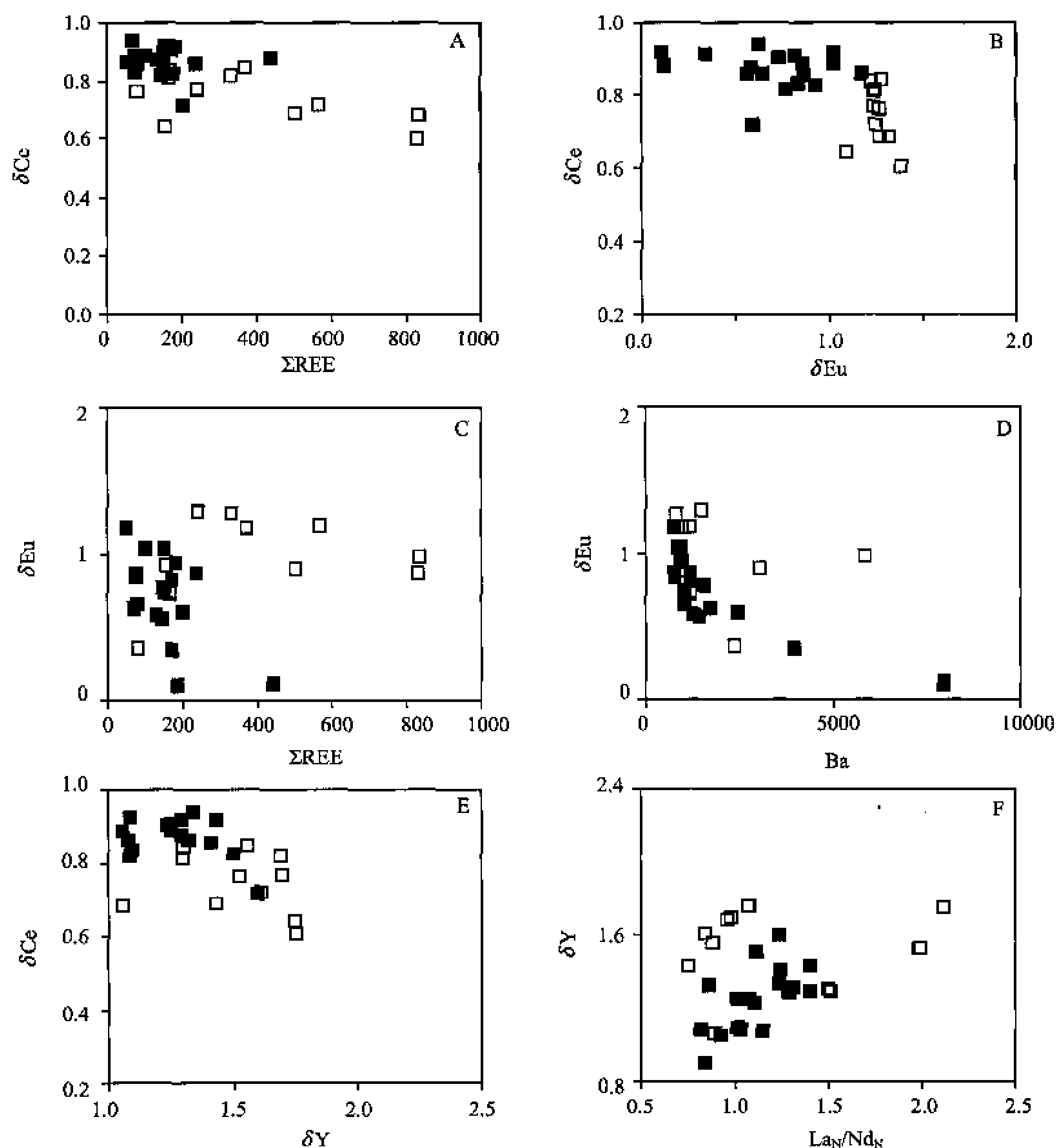


图 2－7　华南下寒武统铂多金属矿层和黑色页岩中稀土元素各种参数相关图

Fig. 2－7　Correlation plots of various parameters of REE and trace elements of black shales and PGE polymetallic deposit of the Lower Cambrian black rock series of South China

□代表铂多金属矿层；■代表黑色页岩；A—δCe 和 ΣREE 相关图；B—δCe 和 δEu 相关图；C—δEu 和 ΣREE 相关图；D—δEu 和 Ba 相关图；E—δCe 和 δY 相关图；F—δY 和 La_N/Nd_N 相关图

铂多金属矿层、黑色页岩的 REE 组成可能受到后期成岩作用的影响，因为深埋成岩过程将导致 Ce 的富集和 Eu 的亏损（Shields G，Stille P，2001）。图 2－7B 所示的 δEu 和 δCe 之间无相关性，统计结果显示铂多金属矿层的 $R^2=0.0182$，黑色页岩的 $R^2=0.0172$，这可能和两者的产出位置有关，部分黑色页岩分布于铂多金属矿层下方。

Shields 等（2001）的研究显示，在 ICP－MS 分析中，Ba 的高含量可能会干扰 Eu 的测定，导致地质样品中 Eu 的正异常。但图 2－7D 可见，铂多金属矿层样品的 δEu 与 Ba 含量之间基本无相关性，统计显示 $R^2=0.0249$；黑色页岩的 δEu 与 Ba 含量之间为明显负相关，统计显示 $R^2=0.7405$，以上数据说明 Ba 的高含量并未对 δEu 的计算产生影响。

Eu 是稀土元素中除 Ce 以外的唯一可变价元素，Eu^{3+} 可在一定条件下（如强还原和偏碱性）还原为 Eu^{2+}。在正常海水中，Eu 只能以 Eu^{3+} 存在。因此，正常海水沉积物一般无明显的 Eu 异常，或具微弱的 Eu 负异常。海相沉积物中出现不明显的 Eu 正异常一般有两种可能：①在沉积过程中有少量含富 Ca 长石类矿物的火山岩碎屑加入，因为富 Ca 长石多呈明显的 Eu 正异常；②沉积过程中有较高温和强烈还原性的热液加入，因为其中 Eu^{2+} 可稳定存在（Sverjensky D A，1984）。华南黑色岩系铂多金属矿区及其周围区域上未发现任何火山岩，可能基本可以排除。因此，铂多金属矿层及其围岩黑色页岩样品中出现明显的 Eu 正异常可能主要源于其沉积过程中较高温（$>200℃$）强还原热液的加入，这种热液最可能来源于海底沉积物中的建造水或盆地热卤水（Sverjensky D A，1984）。事实上，系统的流体包裹体 He－Ar 同位素组成研究清楚地显示华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿成矿流体主要由建造水和正常海水组成（孙晓明等，2003）。

4. HREE 亏损

表 2－5、2－6 和图 2－5 可见，华南下寒武统铂多金属矿层及其围岩样品均具有重稀土（HREE）亏损的特征，且前者更为明显。

关于岩石样品的 HREE 亏损原因，MaArthur 等（1984）和 Ilyin（1998a、1998b）等认为是早寒武世海水中 HREE 亏损的反映（Ilyin A V，1998a、1998b），而刘英俊等（1987）、Shields 等（2001）则认为后期风化蚀变是岩石中 HREE 亏损的主要因素，因为在风化淋滤过程中，REE 以带出为主，且 HREE 因其强络合性比 LREE 更容易从地质体中带出。

为证明此点，Shields 等（2001）引入了 La 异常（La_N/Nd_N）和 Y 异常（δY）的概念，其中 δY 的计算方法是：$\delta Y=2Y_N/(Dy_N+Ho_N)$，因为 Y^{3+} 的离子半径介于 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 之间。铂多金属矿层和黑色页岩的原始沉积物从海水中沉积后，其 REE 组成会受到深埋成岩作用和风化淋滤作用的影响，深埋成岩作用会导致 Ce 的富集和 Eu 的亏损，并逐渐减低 La 异常（$La_N/Nd_N<1.0$）和 Y 异常（$\delta Y>1.5$），而由于四重组分效应的影响，在风化淋滤过程中，La、Gd 和 Y 相对于其他稀土元素倾向于留在地质体中，从而逐渐增加 La 异常（$La_N/Nd_N>1.0$）和 Y 异常（$\delta Y>2.0$）（Shields G，Stille P，2001）。表 2－5、2－6、图 2－7E 和图 2－7F 可见：①铂多金属矿层、黑色页岩的 La_N/Nd_N 分别为 0.76～2.12，0.82～1.40，多数≥1.0，而铂多金属矿层的 δY 为 1.06～1.75，大多数 $\delta Y>1.5$；黑色页岩的 δY 为 0.90～1.60，大多数 <1.5。表明原始沉积物沉积后，导致矿层 HREE 亏损的主要因素为后期风化淋滤，导致黑色页岩 HREE 亏损的主要因素是深埋成岩作用；②铂多金属矿层比黑色页岩的 La_N/Nd_N 和 δY 相对较高，表明其受到后期风化淋滤的作用

可能相对较强。

5. 物质来源

在 $(La/Yb)_N-\Sigma REE$ 图（图2-8）上，铂多金属矿层主要投点在花岗岩区域，少量落在碱性玄武岩区域，表明其物源可能主要来自陆源海周围的花岗质陆壳，少量来自碱性玄武岩的风化淋滤。黑色页岩投点主要落在碱性玄武岩和花岗岩的重叠区域，少部分落在钙质泥岩范围，表明华南黑色岩系铂多金属矿石和黑色页岩的物源可能主要来自陆缘海周围花岗质陆壳和碱性玄武岩的风化淋滤，部分来自钙质泥岩沉积岩。

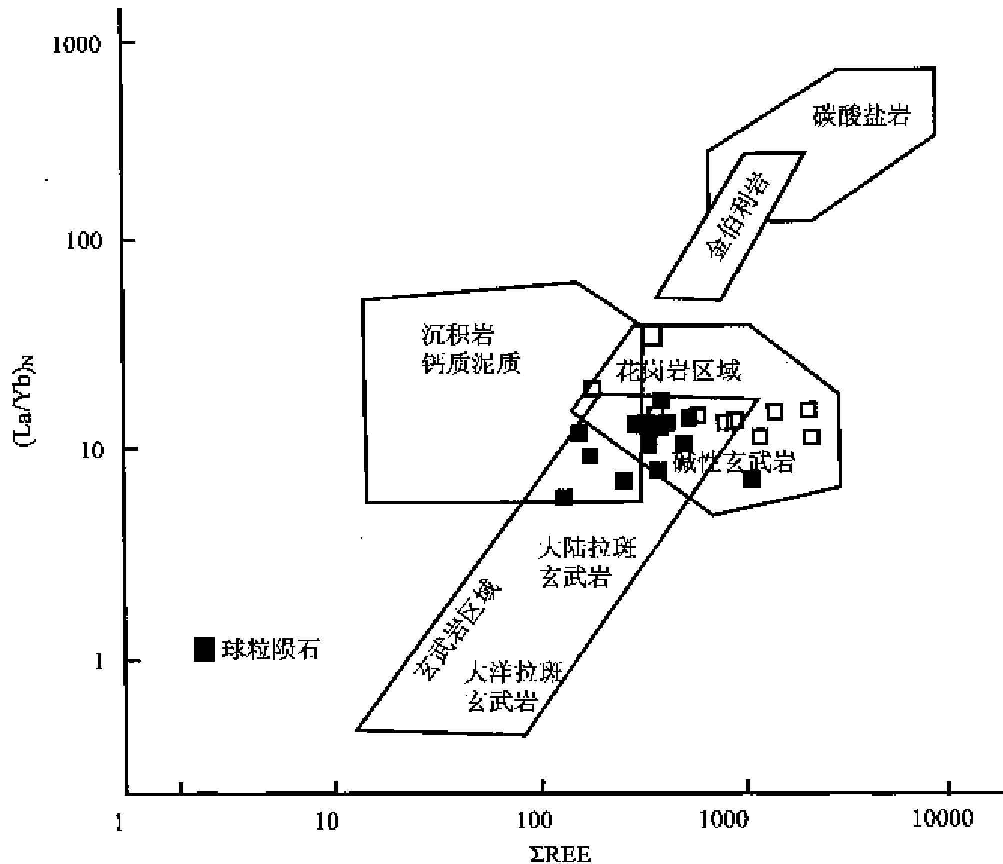


图2-8 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿层和黑色页岩的 $(La/Yb)_N-\Sigma REE$ 图解

（修改自李胜荣等，1995）

Fig. 2-8 $(La/Yb)_N-\Sigma REE$ diagram of black shales and PGE polymetallic deposit of the Lower Cambrian black rock series of South China

图例同图2-7

第三节 磷块岩岩石地球化学

寒武系磷块岩的产出一般和碳酸盐岩、硅质岩和粘土岩共生，其矿物的化学组成较为复杂，但因其磷酸盐、碳酸盐、硅质3类主矿物及其所含的6项主要化学组分之和占其岩（矿）总量的85%~98%，故可称为硅质-碳酸盐型磷块岩。其中 P_2O_5 主要来自磷灰石，MgO 主要来自白云石，CaO 主要来自白云石、方解石、磷灰石，SiO_2 主要来自石英、玉髓，少量来源于硅酸盐矿物（陶永和，1997）。

一、主量元素地球化学特征

1. 织金新华磷块岩主量元素地球化学

织金新华磷块岩化学组分见表2－7，按其组成特征可以分为4类（图2－9）：①灰色－黑色块状生物屑砂屑磷块岩，其$CaO+P_2O_5$含量为76.09%～87.4%，SiO_2为1.2%～5.35%，MgO为2.06%～5.47%；②纹层状、浅色块状白云质生物屑砂屑磷块岩，其$CaO+P_2O_5$含量较低，变化于41.51%～44.40%，SiO_2为2.29%～11.47%，MgO为15.07%～15.98%；③结核状硅质白云质生物屑磷块岩，其$CaO+P_2O_5$含量为32.2%，SiO_2为11.47%，MgO为15.05%～15.98%；④纹层状深灰色硅质生物屑砂屑磷块岩，其$CaO+P_2O_5$含量为66.83%，SiO_2为18.09%，MgO为1.8%，Al_2O_3为3.41%，K_2O为1.33%。

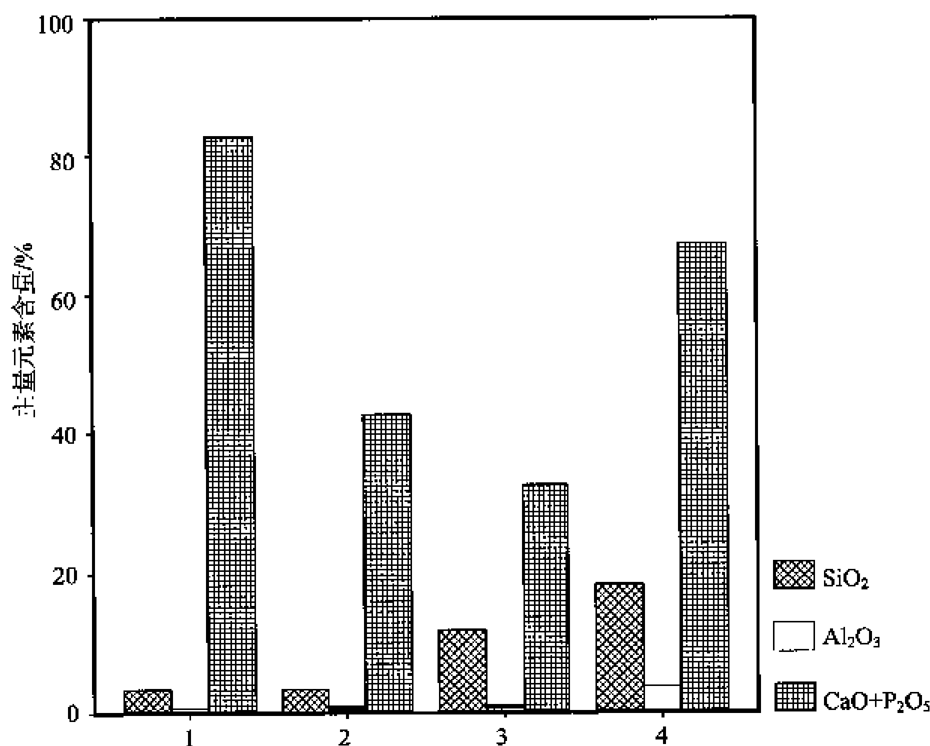


图2－9　4类织金磷块岩的主量元素含量对比直方图

Fig. 2－9　Column diagram of average contents of major oxides of PGE polymetallic ore and black shale

1—灰色—黑色块状生物屑砂屑磷块岩；2—纹层状到浅色块状白云质生物屑砂屑磷块岩；

3—结核状硅质白云质生物屑磷块岩；4—纹层状深灰色硅质生物屑砂屑磷块岩

第一和第四类型磷块岩的P_2O_5品位较高，均大于25%，其填隙物含有较少量白云质；第二、三类型磷块岩较富含白云质和硅质成分，其P_2O_5均小于10%。第四类磷块岩的SiO_2、Al_2O_3和K_2O含量最高，可能是其成分中含有硅酸盐和少量粘土矿物所致。

2. 华南下寒武统黑色岩系中磷块岩主量元素地球化学

华南黑色岩系磷块岩样主要为灰黑色块状硅质磷块岩和磷结核，随炭质、钙质和硅质成分的变化出现灰色、深灰色。磷块岩镜下主要呈凝胶状结构，其中还混杂有石英、有机质和粘土矿物。胶状结构的形成是由原始沉积的有机质粘土矿物复合体在早期成岩作用过

程中，在微生物作用下不断被磷酸盐化的结果。在图版Ⅳ－6上我们可以看到生物残体的磷酸盐化现象，泥晶磷灰石分布于生物残体的中心，外围还保留有生物残体。从生物体的形态大小来看，多数可能为蓝藻、绿藻和细菌，应在成岩早期就已存在或发育。

表2－7，图2－10中可见，第一类硅质磷块岩的 $CaO + P_2O_5$ 含量较低，分别为21.65%、32.97%，SiO_2含量高达42.57%、41.50%，Al_2O_3为7.98%、8.44%，K_2O为2.30%、2.31%；第二类硅质磷块岩和磷结核的 $CaO + P_2O_5$的含量为62.62%～85.5%，SiO_2为6.8%～27.63%，MgO为0.08%～2.15%，Al_2O_3为1.02%～3.36%，K_2O为0.35%～0.93%；第一类磷块岩组成的异常亦可能是和其成分不纯、含有硅酸盐和少量粘土矿物有关。

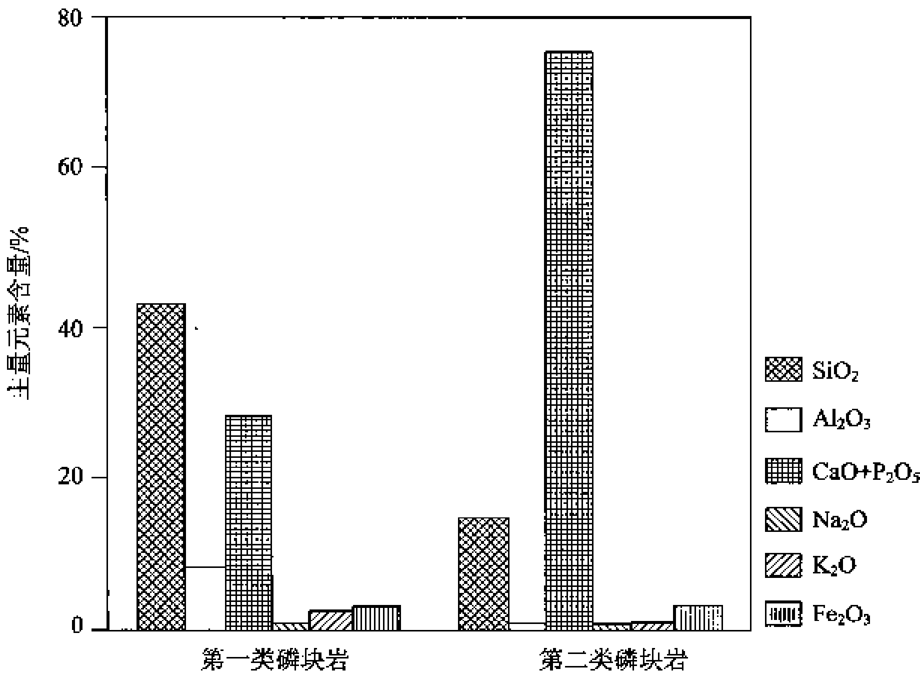


图2－10　华南下寒武统黑色岩系中两类磷块岩的主量元素含量对比直方图

Fig. 2－10　Column diagram of average contents of six major oxides of phosphorites in black rock series of the Lower Cambrian black rock series of South China

3. 两种磷块岩的比较研究

（1）从化学组成上来看，新华磷块岩和华南下寒武统黑色岩系中磷块岩的部分化学组成有差异：新华磷块岩含有较多的白云质，MgO的质量分数高，总体含矿性稍差，P_2O_5的平均值质量分数为19.13%，小于华南磷块岩的29.27%；华南下寒武统磷块岩中所含硅质和粘土矿物较多，SiO_2、Al_2O_3、K_2O的质量分数较大。两者化学组成的差异指示了其成矿环境、成矿作用亦具差异。

（2）从图2－11上可看出，新华磷块岩和华南下寒武统黑色岩系中的磷块岩都投点于热水沉积物区、水成沉积物区，说明这些海相沉积磷块岩的成矿过程中均可能有热水作用的参与。

（3）从 SiO_2-TiO_2图解（图2－12）上可看出，新华磷块岩和华南下寒武统黑色岩系中的磷块岩都落在火成岩区间，表明其原岩可能为火成岩，而非沉积岩。

表2-7 新华磷矿及华南下寒武统黑色岩系磷块岩的主量元素含量(w_B/%)表

Table 2-7 Compositions of major elements of phosphorites in black rock series and in Xinhua phosphorites deposits

样号	采样地点	岩石类型	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	烧失量	CO_2	总计
200228*	新华磷矿剖面1	黑色块状生物屑砂屑磷块岩	1.2	0.05	0.36	0.36		0.06	2.31	52.15	0.17	0.2	35.28	6.42		98.56
200230*	新华磷矿剖面1	纹层状白云质生物屑砂屑磷块岩	2.29	0.03	0.38	1.96		0.29	15.07	35.19	0.11	0.18	9.21	34.79		99.51
200231*	新华磷矿剖面1	纹层状白云质生物屑砂屑磷块岩	3.07	0.02	0.32	1.88		0.24	15.98	34.03	0.1	0.14	7.49	36.41		99.68
200232*	新华磷矿剖面1	深灰色块状生物屑砂屑磷块岩	2.48	0.04	0.51	0.65		0.09	5.47	47.39	0.17	0.28	28.7	13.05		98.84
200234*	新华磷矿剖面2	深灰色块状生物屑砂屑磷块岩	5.35	0.04	0.5	0.25		0.03	2.06	49.62	0.17	0.33	33.91	5.57		97.84
200235*	新华磷矿剖面2	浅色白云质生物屑砂屑磷块岩	3.87	0.02	0.29	1.61		0.2	15.69	33.77	0.09	0.16	7.79	35.81		99.29
200236*	新华磷矿剖面1	纹层状硅质生物屑砂屑磷块岩	18.09	0.13	3.41	1.79		0.05	1.8	40.2	0.08	1.33	26.63	6.1		99.6
200237*	新华磷矿剖面2	结核状硅质白云质生物屑磷块岩	11.47	0.03	0.55	4.25		0.4	15.05	28.2	0.04	0.25	4	31.67		95.92
200202*	遵义新土沟	黑色块状硅质磷结核	41.5	0.46	8.44	2.9		0	0.68	18.05	0.7	2.3	14.92	8.02		97.97
200205*	遵义新土沟	黑色块状硅质磷结核	13.96	0.05	1.02	1.63		0	0.08	39.64	0.17	0.36	30.13	11.26		98.32
200211*	遵义中南村	黑色块状硅质磷块岩	42.57	0.35	7.98	2.59		0	0.8	11.2	0	2.31	10.45	19.41		97.68
200213*	遵义中南村	灰色块状硅质磷块岩	18.72	0.03	1.4	0.84		0	0.19	42.85	0.06	0.47	31.88	1.72		98.16
200217	遵义黄家湾	黑色块状硅质磷结核	14.01	0.5	3.36	1.36	0.1	0.04	2.15	41.03	0.31	0.35	34.33	1.1	0.96	99.6
200223*	遵义黄家湾	黑色块状硅质磷结核	11.18	0.08	1.65	1.17		0.03	1.67	42.47	0.42	0.44	30.07	8.89		98.08
200241	张家界大坪	黑色块状硅质磷块岩	15.04	0.53	3.34	2.02	0.37	0.01	0.89	41.01	0.25	0.82	34	0.9	0.7	99.88
200243*	张家界大坪	黑色块状硅质磷块岩	8.86	0.02	1.15	0.76		0	0.36	48.93	0.21	0.57	36.38	1.02		98.27
200248*	张家界柑子坪	黑色块状硅质磷块岩	6.81	0.03	1.88	1.51		0.01	0.17	47.99	0.19	0.47	37.54	1.74		98.34
200251	张家界后坪	黑色块状硅质磷结核	27.63	0.57	3.08	1.48	0.1	0.02	0.97	29.62	0.24	0.93	33	1.5	0.81	99.95

注：*表示其主元素含量用XRF玻璃熔融法分析；空白格示未测。

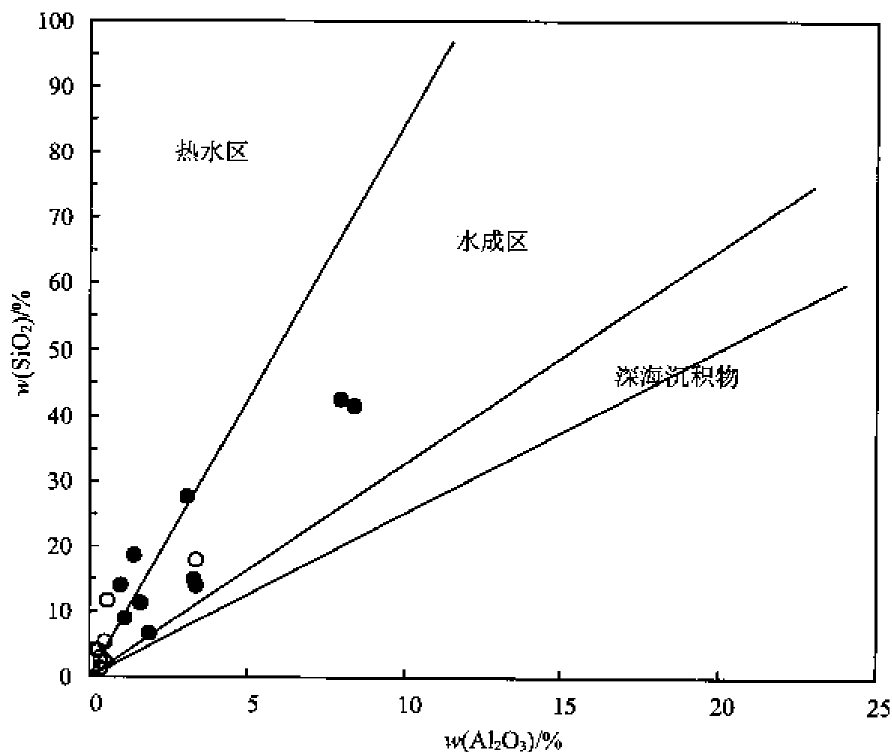


图2－11 新华磷矿和下寒武统黑色岩系磷块岩的 $Al_2O_3-SiO_2$ 图解

（修改自李胜荣，1994）

Fig. 2－11 The diagram of $Al_2O_3-SiO_2$ of phosphorites in black rock series and in Xinhua phosphorites deposits

○代表新华磷块岩；●代表华南黑色岩系磷块岩

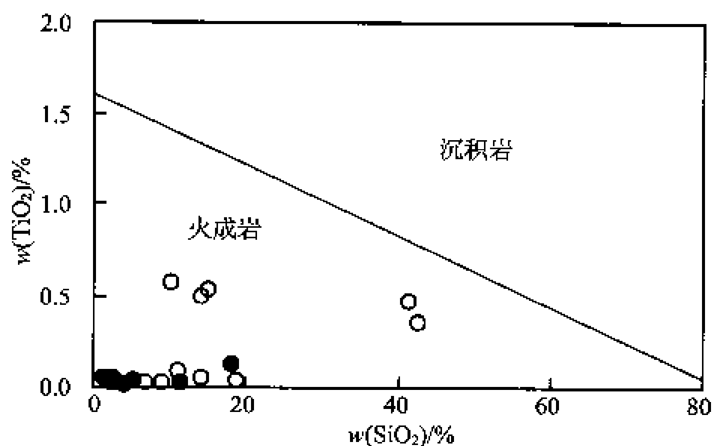


图2－12 新华磷矿和华南黑色岩系磷块岩的 SiO_2-TiO_2 图解

（修改自孙晓明等，1996）

Fig. 2－12 The diagram of SiO_2-TiO_2 of phosphorites in black rock series and in Xinhua phosphorites deposits

图例同图2－11

二、微量元素地球化学特征

分别对两类磷块岩中富集的微量元素进行综合分析，新华磷块岩中浓度克拉克值 >100的元素为Sc、Te；在10～100之间的有Y、Sb、Pb、Mo；1～10之间的有Zn、As、

Sr、Te、Ba、U。华南下寒武统黑色岩系中磷块岩的克拉克值 > 100 的元素为 Sc、Mo、Te、U；在 10 ~ 100 之间的有 As、Cd、Y、Sb；在 1 ~ 10 之间的有 V、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Sn、Ba、W。比较而言，华南下寒武统黑色岩系中的磷块岩相对富集 Mo、Sc、V、Ni、As、Cd、Rb、Sr、Sn、Sb、Te、Ba、U 等元素，而新华磷块岩则相对富集 Pb、Y 等元素（表2 -8）。

1. Sr、Ba

磷块岩中富含 Sr、Ba，在新华磷块岩中含量分别为 $140.15 \times 10^{-6} \sim 891.88 \times 10^{-6}$、$127.02 \times 10^{-6} \sim 2690.08 \times 10^{-6}$，其浓度克拉克值分别为 0.4 ~ 2.7、0.3 ~ 6.9；在华南下寒武统中含量分别为 $218.84 \times 10^{-6} \sim 1310.96 \times 10^{-6}$、$301.04 \times 10^{-6} \sim 3352.68 \times 10^{-6}$，其浓度克拉克值为 0.8 ~ 4.0，0.8 ~ 9.3。Sr、Ba 的含量较高，一方面和磷块岩中含有沸石及重晶石等无机矿物有关，指示曾经历过低温热液蚀变；另一方面也说明了参与磷块岩成矿过程的生物作用相对较强。

Sr/Ba 比值可以反映沉积岩形成时的盐度变化，高比值对应的盐度亦高。新华磷块岩的 Sr/Ba 比值为 0.33 ~ 1.77，平均值为 1.10；华南黑色岩系磷块岩的 Sr/Ba 比值为0.11 ~ 2.3，平均值为 0.67。显而易见，新华磷块岩的 Sr/Ba 比较高，指示其形成环境具有较高的盐度。相对于黑色岩系黑色页岩和矿层的 Sr/Ba 比来说，磷块岩的比值要高出许多，除了上述的生物作用外，其原因还在于 Sr^{2+} 比 Ba^{2+} 更易进入磷酸盐矿物的晶格，替代 Ca^{2+}（刘英俊等，1984、1987）。

2. Th、Sc

这两个元素都是相对不活动的微量元素，它们在磷块岩中的含量都不高，只有 $n \times 10^{-6}$（表 2 -8）。Th/Sc 比值常用来判别沉积岩形成的大地构造背景，比值愈高，说明其形成的背景愈稳定（杨卫东等，2001）。新华磷块岩的 Th/Sc 比值为 0.44 ~ 1.49，平均值为 0.84；而华南下寒武统黑色岩系磷块岩的 Th/Sc 比值为 0.22 ~ 1.05，平均值为 0.60。从以上数据可以看出，新华磷块岩形成的大地构造背景比华南黑色岩系磷块岩相对稳定。

3. V/（Ni + V）

V、Ni 在华南下寒武统磷块岩中较为富集，其含量分别为 $160.75 \times 10^{-6} \sim 2924.75 \times 10^{-6}$、$36.49 \times 10^{-6} \sim 118.44 \times 10^{-6}$，其浓度克拉克值分别为 1.3 ~ 22.9、0.7 ~ 4.3；在新华磷块岩中的含量较低，分别为 $4.76 \times 10^{-6} \sim 13.67 \times 10^{-6}$、$16.16 \times 10^{-6} \sim 44.35 \times 10^{-6}$，其浓度克拉克值分别为 0.04 ~ 0.23、0.3 ~ 0.9。

如前所述，V/（V + Ni）值指示氧化还原条件环境的变化（冯彩霞、刘家军，2002）。新华磷块岩的 V/（V + Ni）值为 0.097 ~ 0.586，平均值为 0.352，属于较低比值范围，指示其成矿环境为贫氧环境；华南下寒武统黑色岩系中磷块岩的 V/（V + Ni）值为 0.629 ~ 0.969，平均值为 0.894，指示为厌氧环境。

新华磷块岩中发现大量的小壳生物化石，说明成矿前的生物繁殖较为强烈，应处于相对氧化的环境，直至最大海泛面时期，其成矿环境渐趋于贫氧；而华南下寒武统黑色岩系磷块岩的形成与缺氧环境有关，其中生物残余相对较少。

4. Th、U

U 在磷块岩中高度富集，在新华磷块岩和华南下寒武统磷块岩中的含量分别为$2.55 \times 10^{-6} \sim 15.66 \times 10^{-6}$、$49.48 \times 10^{-6} \sim 972.24 \times 10^{-6}$，浓度克拉克值分别为 1.8 ~ 9.2、34.8 ~ 684.7。相对而言，Th 的含量非常低，以致 Th/U 比值均小于 0.5，说明磷块岩中存在铀的矿化活动。磷块岩的 Th/U 比值低，因 U 比 Th 更易进入磷酸盐晶格所致，与 Sr 比 Ba 富集原因类似。

在 lgTh－lgU 的关系图（图 2－13）上我们可以看出，两类磷块岩的 U/Th 比值远大于 1，且 δU 均大于 1，表明可能曾经受强烈的热液作用（吴朝东、陈其英，1999a、1999c）。

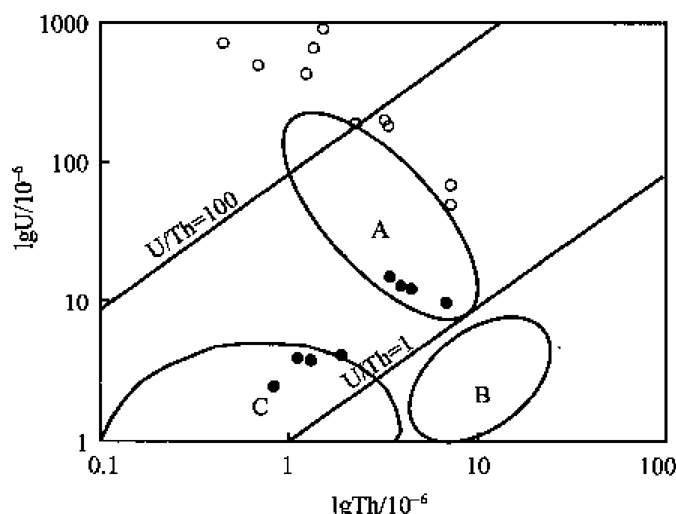


图 2－13　新华磷矿和华南下寒武统黑色岩系中磷块岩的 lgTh－lgU 图解

（修改自吴朝东等，1999a、1999c）

Fig 2－13　The diagram of lgTh－lgU of PGE polymetallic ore and black shale of the Lower Cambrian black rock series of South China

图例同图 2－12；图解同图 2－4

5. Y

Y 在磷块岩中强烈富集，往往作为伴生元素产出，储量大，在新华磷矿的品位最高（吴祥和等，1999）。Y 在新华磷块岩和华南下寒武统黑色岩系磷块岩的含量分别为 $76.68 \times 10^{-6} \sim 640.00 \times 10^{-6}$、$64.30 \times 10^{-6} \sim 542.48 \times 10^{-6}$，其浓度克拉克值分别为 3.6 ~ 32.0、3.2 ~ 27.1（表 2－8）。

三、稀土元素地球化学特征

1. REE 组成

从新华磷矿和华南下寒武统黑色岩系中磷块岩稀土组成数据（表 2－9）及其后太古宙页岩（PAAS）标准化曲线图（图 2－14、2－15）可见：①新华磷块岩中稀土总量（ΣREE）含量较高，但变化很大，介于 $164.23 \times 10^{-6} \sim 1395.01 \times 10^{-6}$ 之间，平均 642.54×10^{-6}，符合“寒武纪磷块岩”或“老磷块岩”的总体特性；一般说来，ΣREE 与磷块岩中的碳酸盐含量成反比关系；而华南其他地区磷块岩 ΣREE 变化相对较小，为

156.69 × 10^{-6} ~ 637.41 × 10^{-6}；②所有磷块岩富含轻稀土（LREE）而亏损重稀土（HREE），ΣLREE/ΣHREE 介于 3.17 ~ 6.95 之间，而相对于华南其他地区磷块岩，新华磷块岩轻重稀土分馏更为明显。前者 ΣLREE/ΣHREE 为 3.17 ~ 6.95，平均值为 4.37，而后者 ΣLREE/ΣHREE 为 5.04 ~ 6.52，平均值为 5.69；③虽然亏损 HREE，但相比 PAAS 的 ΣHREE 平均值 17.5 × 10^{-6} 来说，本区磷块岩 HREE 含量仍然较高，其 ΣHREE 介于 22.48 × 10^{-6} ~ 185.55 × 10^{-6} 之间，平均 91.44 × 10^{-6}。锆石是众所周知的 HREE 富集矿物，但本区磷块岩中 Zr 的低含量（表 2 - 8）表明，其中较高的 HREE 并非由于含有锆石所致。

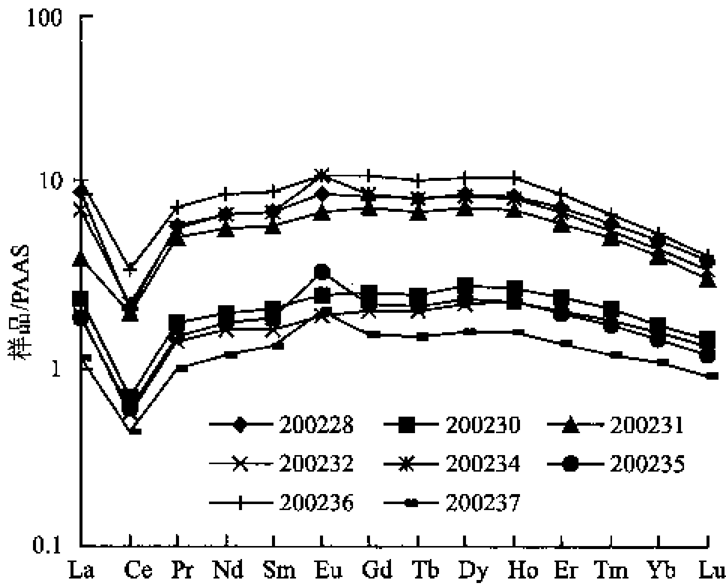


图 2 - 14　新华磷块岩稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 2 - 14　PAAS - normalized REE distribution patterns of phosphorites from Xinhua deposit

PAAS denotes Post - Achaean Australian shale

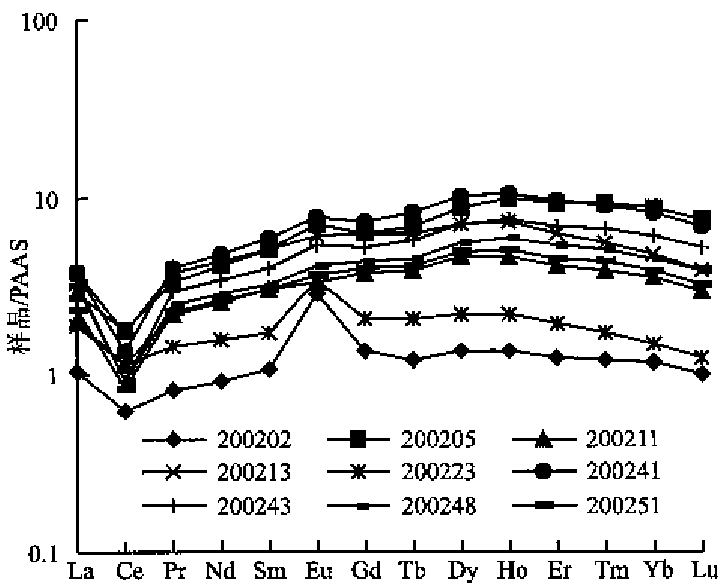


图 2 - 15　华南黑色岩系磷块岩稀土元素 PAAS 标准化配分模式图

Fig. 2 - 15　PAAS - normalized REE distribution patterns of phosphorites in Lower Cambrian black rock series of South China

表 2-8　新华磷矿和下寒武统黑色岩系中磷块岩的微量元素含量($\times 10^{-6}$)及其浓度克拉克值

Table 2-8　Compositions of trace elements of phosphorites in black rock series and in Xinhua phosphorites deposits

样号	S*	Li	Be	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn
200228	1217.263	5.65(0.51)	1.36(0.80)	3.02(137.49)	13.68(0.11)	11.04(0.09)	34.20(0.67)	9.07(0.38)	29.01(0.40)
200230	618.06	3.50(0.32)	0.44(0.26)	2.56(116.27)	11.89(0.09)	4.76(0.04)	19.54(0.38)	7.57(0.32)	83.50(1.14)
200231	457.334	7.47(0.68)	1.19(0.70)	3.91(177.91)	11.35(0.09)	7.51(0.06)	21.73(0.43)	12.96(0.54)	164.80(2.26)
200232	661.006	2.81(0.26)	0.37(0.22)	2.04(92.77)	12.36(0.10)	5.96(0.05)	18.41(0.36)	7.38(0.31)	105.91(1.45)
200234	1488.177	8.73(0.79)	1.25(0.74)	2.52(114.68)	9.22(0.07)	7.19(0.06)	18.52(0.36)	11.64(0.49)	13.19(0.18)
200235	450.749	2.55(0.23)	0.36(0.21)	2.38(108.31)	10.41(0.08)	4.33(0.04)	16.16(0.32)	72.24(3.01)	69.67(0.95)
200236	476.049	91.05(8.28)	4.16(2.45)	5.00(227.39)	28.82(0.23)	21.63(0.18)	20.36(0.40)	16.43(0.68)	374.88(5.14)
200237	4550.712	5.58(0.51)	0.36(0.21)	1.89(85.95)	4.76(0.04)	5.54(0.05)	44.35(0.87)	7.59(0.32)	179.75(2.46)
200202	4422.303	22.21(2.02)	1.96(1.15)	8.57(389.73)	2924.75(22.85)	443.19(3.72)	118.44(2.32)	28.67(1.19)	87.27(1.20)
200205	7410.933	6.71(0.61)	0.79(0.46)	5.58(253.81)	543.07(4.24)	81.58(0.69)	54.46(1.07)	49.36(2.06)	67.89(0.93)
200211	3350.601	38.10(3.46)	3.40(2.00)	6.98(317.44)	1629.81(12.73)	1190.79(10.01)	106.19(2.08)	82.94(3.46)	96.96(1.33)
200213	5115.303	24.20(2.20)	2.65(1.56)	2.92(132.79)	768.29(6.00)	369.23(3.10)	41.87(0.82)	103.54(4.31)	73.83(1.01)
200217	8371.89	8.56(0.78)	0.87(0.51)	3.79(172.13)	628.62(4.91)	21.50(0.18)	219.94(4.31)	15.17(0.63)	114.07(1.56)
200223	7458.205	7.54(0.69)	0.63(0.37)	4.36(198.19)	160.75(1.26)	12.55(0.11)	94.93(1.86)	14.85(0.62)	384.74(5.27)
200241	16540.22	54.48(4.95)	2.59(1.52)	3.27(148.54)	799.43(6.25)	477.62(4.01)	49.17(0.96)	117.08(4.88)	516.51(7.08)
200243	7237.274	63.14(5.74)	1.03(0.61)	2.03(92.44)	1313.85(10.26)	392.94(3.30)	42.13(0.83)	73.23(3.05)	151.50(2.08)
200248	2809.063	32.41(2.95)	4.06(2.39)	1.65(74.82)	891.74(6.97)	717.35(6.03)	36.49(0.72)	66.90(2.79)	77.18(1.06)
200251	23398	53.30(4.85)	1.76(1.03)	3.85(174.86)	1887.60(14.75)	674.02(5.66)	109.81(2.15)	66.70(2.78)	178.58(2.45)
新华平均值	1239.91875	15.92(1.45)	1.19(0.70)	2.99(132.60)	12.81(0.10)	8.50(0.07)	24.16(0.47)	18.11(0.75)	127.59(1.75)
华南平均值	8611.3792	31.07(2.82)	1.97(1.16)	4.30(195.48)	1154.79(9.02)	438.08(3.68)	87.34(1.71)	61.84(2.58)	174.85(2.40)

续表

样号	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Cd
200228	12.28(0.77)	3.82(3.06)	15.15(4.89)	2.39(0.30)	887.83(2.73)	583.03(29.15)	19.10(0.16)	290.54(446.98)	1.22(16.22)
200230	4.49(0.28)	1.22(0.97)	9.59(3.09)	2.35(0.29)	274.93(0.85)	149.63(7.48)	14.71(0.12)	97.52(150.03)	0.74(9.82)
200231	10.60(0.66)	3.32(2.66)	9.87(3.19)	3.39(0.42)	729.32(2.24)	467.99(23.40)	19.27(0.16)	56.98(87.66)	1.19(15.93)
200232	3.60(0.22)	1.07(0.86)	10.46(3.37)	1.93(0.24)	224.26(0.69)	123.53(6.18)	10.67(0.09)	44.82(68.96)	0.91(12.14)
200234	12.18(0.76)	3.89(3.11)	8.53(2.75)	3.43(0.43)	891.88(2.74)	532.13(26.61)	19.74(0.16)	28.86(44.40)	0.18(2.35)
200235	3.71(0.23)	1.14(0.91)	7.36(2.38)	1.70(0.21)	240.50(0.74)	122.60(6.13)	8.91(0.07)	25.12(38.64)	0.71(9.40)
200236	19.89(1.24)	5.52(4.41)	22.21(7.16)	23.81(2.98)	590.27(1.82)	639.99(32.00)	35.91(0.29)	17.48(26.89)	0.56(7.49)
200237	3.61(0.23)	0.93(0.74)	23.75(7.66)	3.94(0.49)	140.15(0.43)	76.68(3.83)	7.14(0.06)	18.66(28.72)	1.30(17.28)
200202	16.91(1.06)	2.24(1.79)	675.47(217.89)	76.06(9.51)	266.08(0.82)	64.30(3.22)	113.03(0.92)	1563.37(2405.19)	6.14(81.81)
200205	9.20(0.57)	2.81(2.24)	123.32(39.78)	7.66(0.96)	415.26(1.28)	542.48(27.12)	15.47(0.13)	143.91(221.39)	5.55(73.99)
200211	15.10(0.94)	2.55(2.04)	65.18(21.03)	70.84(8.85)	218.84(0.67)	195.77(9.79)	99.68(0.81)	84.46(129.94)	1.18(15.70)
200213	10.06(0.63)	2.86(2.29)	29.32(9.46)	11.10(1.39)	329.84(1.01)	360.07(18.00)	18.19(0.15)	55.53(85.44)	1.73(23.13)
200217	8.40(0.52)	1.56(1.25)	161.83(52.20)	13.75(1.72)	681.38(2.10)	153.00(7.65)	27.25(0.22)	1488.68(2290.28)	5.08(67.70)
200223	7.02(0.44)	1.24(0.99)	68.77(22.18)	9.64(1.21)	533.76(1.64)	120.79(6.04)	24.58(0.20)	307.54(473.14)	5.16(68.76)
200241	12.47(0.78)	3.79(3.03)	109.27(35.25)	26.02(3.25)	1310.96(4.03)	449.37(22.47)	27.93(0.23)	214.09(329.36)	18.04(240.58)
200243	7.70(0.48)	2.14(1.71)	39.77(12.83)	13.03(1.63)	711.31(2.19)	365.42(18.27)	9.40(0.08)	68.37(105.19)	7.75(103.33)
200248	7.77(0.49)	1.83(1.47)	75.29(24.29)	10.92(1.37)	458.09(1.41)	321.39(16.07)	11.64(0.09)	271.42(417.58)	3.65(48.68)
200251	18.26(1.14)	3.21(2.57)	108.56(35.02)	41.36(5.17)	413.51(1.27)	193.34(9.67)	35.33(0.29)	310.50(477.69)	4.50(59.95)
新华平均值	8.80(0.55)	2.61(2.09)	13.37(4.31)	5.40(0.67)	497.40(1.53)	336.95(16.85)	16.93(0.14)	72.50(111.53)	0.85(11.33)
华南平均值	11.29(0.71)	2.42(1.94)	145.68(46.99)	28.04(3.50)	533.90(1.64)	276.59(13.83)	38.25(0.31)	450.79(693.52)	5.88(78.36)

续表

样号	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	Hf	Ta	W
200228	7.19(4.79)	3.03(15.16)	0.47(94.75)	0.17(0.06)	905.17(2.32)	0.85(0.23)	0.16(0.23)	1.45(2.11)
200230	1.02(0.68)	4.04(20.19)	0.17(34.77)	0.13(0.05)	527.27(1.35)	0.43(0.12)	0.08(0.11)	0.44(0.64)
200231	1.52(1.02)	3.99(19.93)	0.09(17.90)	0.18(0.07)	419.51(1.08)	0.77(0.21)	0.14(0.19)	0.56(0.81)
200232	5.44(3.63)	7.12(35.59)	0.39(78.60)	0.11(0.04)	127.02(0.33)	0.35(0.09)	0.06(0.09)	0.92(1.33)
200234	1.50(1.00)	3.65(18.27)	0.12(23.72)	0.21(0.08)	2690.08(6.90)	0.82(0.22)	0.14(0.20)	0.56(0.81)
200235	2.01(1.34)	3.63(18.15)	0.75(150.40)	0.09(0.04)	386.23(0.99)	0.34(0.09)	0.05(0.08)	0.30(0.43)
200236	6.92(4.61)	4.69(23.47)	1.91(381.53)	3.11(1.20)	306.27(0.79)	1.49(0.40)	0.28(0.40)	1.32(1.91)
200237	3.06(2.04)	10.04(50.18)	0.23(45.95)	0.35(0.13)	159.17(0.41)	0.24(0.06)	0.06(0.08)	0.62(0.90)
200202	4.59(3.06)	19.42(97.11)	0.36(72.44)	14.63(5.63)	2312.74(5.93)	3.12(0.84)	0.62(0.89)	1.89(2.74)
200205	1.16(0.77)	3.05(15.24)	0.94(187.94)	1.07(0.41)	637.32(1.63)	0.66(0.18)	0.18(0.26)	0.76(1.11)
200211	2.79(1.86)	3.69(18.45)	1.66(332.91)	7.77(2.99)	1741.64(4.47)	2.81(0.76)	0.64(0.91)	1.16(1.67)
200213	5.90(3.93)	5.05(25.27)	1.72(344.72)	2.02(0.78)	1840.30(4.72)	0.58(0.16)	0.17(0.25)	1.13(1.64)
200217	1.88(1.26)	14.81(74.04)	0.19(38.38)	1.53(0.59)	301.46(0.77)	0.73(0.20)	0.15(0.22)	2.30(3.33)
200223	0.85(0.57)	4.72(23.60)	0.25(49.45)	1.07(0.41)	585.08(1.50)	0.66(0.18)	0.13(0.18)	1.09(1.58)
200241	1.58(1.06)	10.75(53.75)	1.14(227.65)	2.62(1.01)	3352.68(8.60)	1.01(0.27)	0.28(0.41)	1.12(1.63)
200243	0.65(0.43)	5.56(27.78)	0.22(44.45)	1.44(0.55)	612.39(1.57)	0.39(0.11)	0.11(0.16)	1.26(1.82)
200248	1.79(1.19)	7.29(36.43)	0.32(64.23)	1.16(0.45)	552.35(1.42)	0.41(0.11)	0.11(0.15)	2.09(3.03)
200251	3.89(2.59)	8.74(43.69)	3.60(720.14)	4.39(1.69)	3612.59(9.26)	1.04(0.28)	0.29(0.42)	2.17(3.14)
新华平均值	3.58(2.39)	5.02(25.12)	0.51(103.45)	0.55(0.21)	690.09(1.77)	0.66(0.18)	0.12(0.17)	0.77(1.12)
华南平均值	2.51(1.67)	8.31(41.53)	1.04(208.23)	3.77(1.45)	1554.85(3.99)	1.14(0.31)	0.27(0.38)	1.50(2.17)

续表

样号	Tl	Pb	Bi	Th	U	δU	Th/U	Th/Sc	Sr/Ba	V/(Ni+V)
200228	0.21(0.53)	313.19(24.86)	0.03(0.12)	4.51(0.81)	12.75(8.98)	1.789	0.354	1.492	0.981	0.286
200230	0.18(0.46)	116.19(9.22)	0.03(0.10)	1.85(0.33)	4.24(2.98)	1.746	0.436	0.722	0.521	0.378
200231	0.09(0.24)	420.32(33.36)	0.02(0.06)	4.02(0.72)	13.13(9.25)	1.815	0.306	1.028	1.739	0.343
200232	0.16(0.42)	309.43(24.56)	0.03(0.11)	1.28(0.23)	3.90(2.75)	1.803	0.327	0.626	1.766	0.402
200234	0.11(0.28)	319.42(25.35)	0.02(0.07)	3.44(0.61)	15.65(11.02)	1.864	0.220	1.363	0.332	0.332
200235	0.17(0.43)	316.68(25.13)	0.12(0.44)	1.11(0.20)	4.04(2.84)	1.833	0.274	0.464	0.623	0.392
200236	0.43(1.11)	361.52(28.69)	0.05(0.17)	6.97(1.24)	10.12(7.13)	1.627	0.688	1.392	1.927	0.586
200237	1.15(2.94)	134.57(10.68)	0.02(0.06)	0.83(0.15)	2.55(1.79)	1.804	0.325	0.438	0.880	0.097
200202	12.18(31.24)	13.54(1.07)	0.27(1.00)	7.18(1.28)	70.83(49.88)	1.935	0.101	0.837	0.115	0.961
200205	0.74(1.90)	8.84(0.70)	0.08(0.31)	1.21(0.22)	438.10(308.52)	1.998	0.003	0.216	0.652	0.909
200211	3.38(8.66)	12.83(1.02)	0.39(1.44)	7.35(1.31)	49.48(34.85)	1.906	0.148	1.052	0.126	0.939
200213	0.50(1.28)	9.44(0.75)	0.20(0.73)	2.23(0.40)	191.07(134.55)	1.992	0.012	0.764	0.179	0.948
200217	9.43(24.19)	17.38(1.38)	0.07(0.26)	1.52(0.27)	972.24(684.67)	2.00	0.002	0.40	2.26	0.741
200223	0.99(2.53)	4.78(0.38)	0.05(0.17)	1.33(0.24)	672.52(473.61)	1.999	0.002	0.305	0.912	0.629
200241	4.38(11.23)	14.45(1.15)	0.15(0.55)	3.35(0.60)	189.40(133.38)	1.988	0.018	1.024	0.391	0.942
200243	1.29(3.31)	43.64(3.46)	0.10(0.37)	0.45(0.08)	725.91(511.21)	2.000	0.001	0.220	1.162	0.969
200248	2.12(5.44)	5.66(0.45)	0.07(0.24)	0.67(0.12)	506.67(356.81)	1.999	0.001	0.408	0.829	0.961
200251	3.79(9.71)	10.77(0.85)	0.24(0.89)	3.22(0.58)	206.10(145.14)	1.990	0.016	0.837	0.114	0.945
新华平均值	0.31(0.80)	286.42(22.73)	0.04(0.14)	3.00(0.54)	8.30(5.84)	1.785	0.366	0.941	1.096	0.352
华南平均值	3.88(9.95)	14.13(1.12)	0.16(0.60)	2.85(0.51)	402.23(283.26)	1.981	0.030	0.607	0.674	0.894

注:微量元素含量均用ICP-MS方法测试;括号内为元素的浓度克拉克值,采用的克拉克值为大陆地壳整体的元素丰度值[Geochemical Earth Reference Model(GERM),参考自(韩吟文等,2003)]。

2. Ce 异常

本书所分析样品的 Ce 异常系数［$\delta Ce=2Ce_N/(La_N+Pr_N)$］见表 2－9。我们同时用公式［$\delta Ce=3Ce_N/(2La_N+Pr_N)$］计算了 Ce 异常系数，两者所得结果差别甚小。表 2－9 和图 2－17B 可见：①所有样品均出现明显的 Ce 负异常，δCe 介于 0.26～0.69 之间，其中新华磷矿 δCe 相对华南其他地区磷块岩更低，前者为 0.26～0.43，平均 0.35，而后者为 0.47；②在 δCe 和 ΣREE 之间，新华磷块岩基本没有相关性，而华南其他地区磷块岩具不明显的负相关性。

多数磷块岩样品为轻稀土富集型，其中 La 有时会超常富集，从而造成 δCe 计算上的失真（Shields G，Stille P，2001）。为解决此问题，Bau 等（1996）引入了 Pr 异常系数［$\delta Pr=2Pr_N/(Ce_N+Nd_N)$］的概念。如前文所述，由于 Pr 和 Nd 均为 +3 价，在地质过程中不可能形成 Pr 和 Nd 的异常，地质样品中 Ce 的负异常必然导致 δPr≥1；同时，如果样品中 δPr＝1，则任何 Ce 的异常必由 La 的异常富集所致（Shields G，Stille P，2001）。图 2－16可见，新华和华南黑色岩系中磷块岩均落在 C2 区域内，表明这些样品的 Ce 异常为真正的负异常。

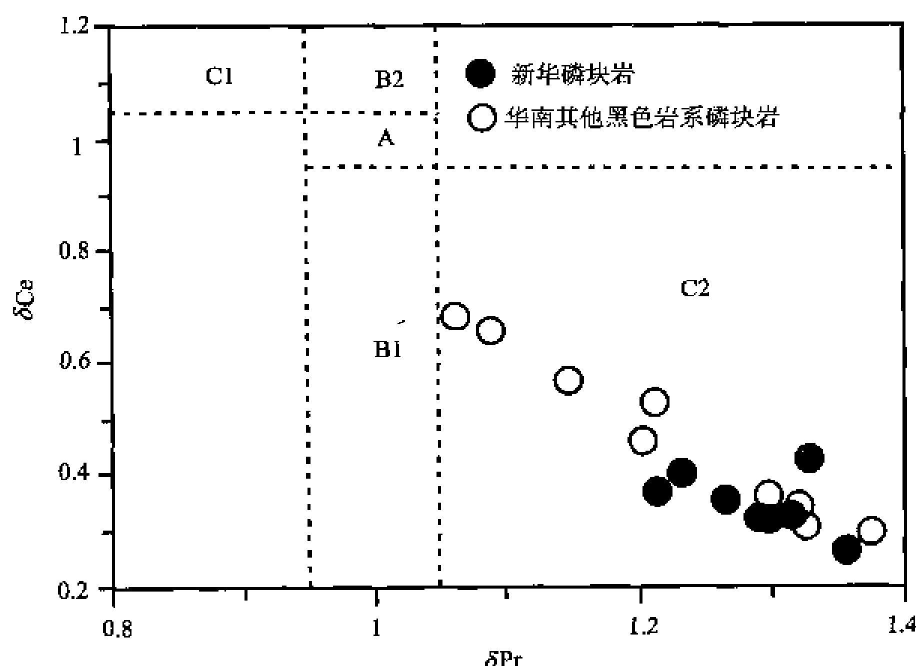


图 2－16　新华磷矿和华南下寒武统黑色岩系中磷块岩 δPr－δCe 图

Fig 2－16　δPr－δCe diagram of phosphorites from Xinhua deposit and Lower Cambria of South China

磷块岩中常见的中稀土（MREE）富集亦会导致 δCe 计算上的失真（Shields G，Stille P，2001）。Holser（1997）提出用［$2Gd_N/(La_N+Lu_N)$］来估算 MREE 富集效应，但磷灰岩测定中常见的 La 偏高和包括 Lu 在内的重稀土（HREE）亏损（见后文）将会影响到该值的精确性。

为此，Shields 等（2001）提出可用 Dy_N/Sm_N替代，磷块岩中 MREE 富集效应将会导致 $Dy_N/Sm_N<1$。表 2－9 和图 2－17G 可见：本书磷灰岩的 Dy_N/Sm_N均＞1，且 δCe 和 Dy_N/Sm_N之间基本不存在相关性，表明本书磷块岩中 δCe 的计算没有受到 MREE 富集效应的明显影响。

Ilyin（1998a、1998b）的研究表明：磷块岩可形成于陆缘海（peri - continental sea）和陆表海（epi - continental sea）两种沉积盆地中，前者多呈明显的 Ce 负异常，且 Ce 异常程度与海水水深呈正比，而后者多呈 Ce 正异常或无异常。其原因在于前者与大洋直接相连，其中沉积的磷块岩继承了大洋中海水的 REE 组成特点，而后者与大洋相对隔绝，其中沉积的磷块岩的物质来源主要为周围大陆物质。对比而言，新华和华南黑色岩系中磷块岩可能均形成于陆缘海环境，且新华磷块岩的形成深度较黑色岩系中磷块岩为大。

3. Eu 异常

本书所分析磷块岩样品的 Eu 异常系数［$\delta Eu = 2Eu_N/(Sm_N + Gd_N)$］见表 2 - 9，可见大多数样品呈不明显的 Eu 正异常，少部分者出现较高的 Eu 正异常，δEu 介于 0.98 ~ 2.40 之间。同时，δEu 与稀土总量（ΣREE）基本不存在相关性（图 2 - 17C）。

与湘、滇、黔其他磷块岩中普遍出现的 Eu 负异常（杨卫东等，2001；黄富荣，1999）完全不同，表明本书磷块岩的 REE 组成可能基本未受到后期成岩作用的影响，因为深埋成岩过程将导致磷块岩 Ce 的富集和 Eu 的亏损。图 2 - 17A 所示的 δEu 和 δCe 之间微弱的相关性再次证实了此点。

Shields 等（2001）的研究显示，在 ICP - MS 分析中，Ba 的高含量可能会干扰 Eu 的测定，导致地质样品中 Eu 的正异常。但图 2 - 17D 可见，本次分析样品中 δEu 与 Ba 含量之间基本无相关性。统计显示其 $R^2 = 0.0016$，说明 Ba 的高含量并未对 δEu 的计算产生影响。

Mazumdar 等（1999）在印度 Krol Belt 地区下寒武统磷块岩中也发现了较明显的 Eu 正异常，他们认为是样品中富含重晶石所致。但本区磷块岩中 δEu 与 Ba 之间极低的相关性基本排除了这种可能性。

众所周知，Eu 是稀土元素中除 Ce 以外的唯一可变价元素，Eu^{3+} 可在一定条件下还原为 Eu^{2+}。在正常海水中，Eu 只能以 Eu^{3+} 存在。因此，正常海水沉积物一般无明显的 Eu 异常，或具微弱的 Eu 负异常。新华矿区及其周围区域上未发现任何火山岩，因此，新华磷块岩部分样品中出现明显的 Eu 正异常可能主要源于其沉积过程中较高温（>200℃）强还原热液的加入，这种热液亦最可能来源于海底沉积物中的建造水或盆地热卤水（Sverjensky D A，1984）。

4. HREE 亏损

绝大部分下寒武统的磷块岩具有重稀土（HREE）亏损的特征（韩吟文等，2003；MaArthur J M，Walsh J N，1984），新华磷块岩亦如此。图 2 - 14 和图 2 - 15 中可见：新华磷矿和华南其他地区磷块岩均出现较明显的 HREE 亏损，且前者更为明显。关于下寒武统磷块岩 HREE 亏损的原因，MaArthur 等（1984）和 Ilyin（1998a、1998b）等认为是早寒武世海水中 HREE 亏损的反映，而 Shields（2001）等则认为后期风化蚀变是导致磷灰岩中 HREE 亏损的主要因素，因为在风化淋滤过程中，REE 以带出为主，且 HREE 比 LREE 更容易从地质体中带出（Bonnoit C C，Flicoteaux R，1989；Shields G，Stille P，2001）。磷块岩原始沉积物从海水中沉积后，其 REE 组成会受到深埋成岩作用和风化淋滤作用的影响，深埋成岩作用会导致 Ce 和中稀土（MREE）的富集和 Eu 的亏损，并逐渐减低 La 异常（$La_N/Nd_N < 1.0$）和 Y 异常（$\delta Y < 1.5$），而由于四重组分效应的影响，在风化淋滤过程中，La、Gd 和 Y 相对于其他稀土元素倾向于留在地质体中，从而逐渐增加 La 异常（$La_N/Nd_N > 1.0$）和 Y 异常（$\delta Y > 2.0$）（Shields G，Stille P，2001）。

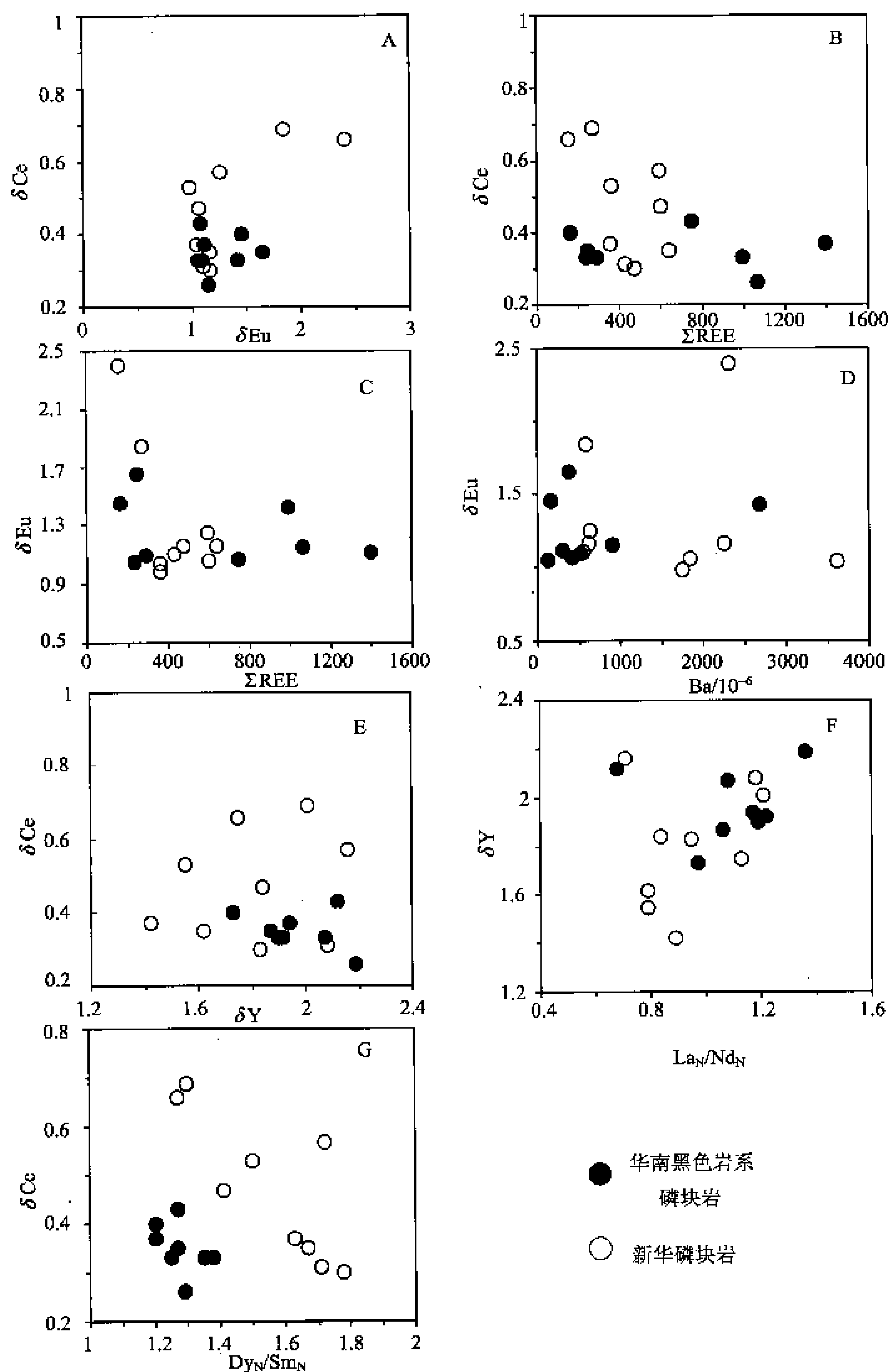


图 2－17　新华磷矿和华南下寒武统黑色岩系中磷块岩稀土元素各种参数相关图

Fig. 2－17　Correlation plots of various parameters of REE and trace elements of phosphorites from Xinhua, Zunyi and Zhangjiajie

A—δCe 和 δEu 相关图；B—δCe 和 ΣREE 相关图；C—δEu 和 ΣREE 相关图；D—δEu 和 Ba 相关图；E—δCe 和 δY 相关图；F—La_N/Nd_N 和 δY 相关图；G—δCe 和 Dy_N/Sm_N 相关图

表 2-9 新华磷矿和下寒武统黑色岩系中磷块岩的稀土元素含量($\times 10^{-6}$)及其相关参数

Table 2-9 Trace elements and REE compositions ($\times 10^{-6}$) and related parameters of phosphorites in Xinhua deposit and Lower Cambrian black rock series in South China

样号	200228	200230	200231	200232	200234	200235	200236	200237	200202	200205	200211	200213	200217	200223	200241	200243	200248	200251
La	386.61	93.87	162.88	77.04	306.84	73.73	446.86	44.92	39.23	111.36	76.47	142.9	89.54	71.78	143.49	124.02	129.12	88.94
Ce	175.34	57.09	167.39	45.25	187.55	49.19	296.1	35.57	49.3	144.16	90.16	139.76	114.22	91.33	109.06	74.44	74.51	67.14
Pr	58.23	16.28	49.39	12.88	56.17	13.76	74.15	9.09	7.39	30.12	19.86	33.26	15.58	12.78	36.19	26.74	22.41	20.04
Nd	238.68	66.32	200.54	53.23	238.24	58.42	320.64	38.86	29.11	131.24	81.56	142.79	61.84	50.05	153.43	109.85	91.78	84.12
Sm	43.36	12.17	36.4	9.57	43.72	10.84	57.66	7.7	5.99	28.91	17.34	28.72	11.79	9.61	33.73	22.54	18.27	17.03
Eu	10.98	2.93	8.66	2.23	13.72	3.91	14.06	2.39	3.19	7.87	3.68	6.65	4.65	3.84	8.5	5.9	4.62	4.02
Gd	44.98	12.66	38.37	10.09	45.91	11.09	59.7	7.56	6.32	29.63	17.63	29.51	12.41	9.79	34.49	24.57	20.48	18.72
Tb	7.11	2.02	5.96	1.63	7.1	1.77	9.14	1.19	0.93	5.39	3.05	4.91	1.92	1.58	6.29	4.4	3.54	3.2
Dy	44.08	12.92	36.35	10.41	42.78	10.85	54.41	7.27	6	38.96	20.43	31.77	11.97	9.8	44.39	31.49	24.48	21.85
Ho	9.7	2.91	8.06	2.4	9.34	2.39	12.04	1.63	1.36	9.79	4.72	7.26	2.71	2.22	10.5	7.63	5.9	5.1
Er	24.16	7.33	19.58	6.21	22.47	6.05	28.62	4.11	3.65	27.31	12.17	18.4	6.85	5.71	27.52	20.05	15.84	13.32
Tm	2.72	0.88	2.21	0.75	2.48	0.72	3.06	0.48	0.49	3.77	1.58	2.24	0.81	0.69	3.59	2.69	2.04	1.75
Yb	15.15	5.06	12.21	4.6	13.53	4.23	16.67	3.06	3.3	24.24	10.13	13.3	4.77	4.14	23.24	17.27	12.64	10.92
Lu	1.78	0.63	1.39	0.58	1.6	0.53	1.91	0.4	0.43	3.22	1.3	1.67	0.59	0.53	2.99	2.25	1.66	1.42
ΣREE	1062.86	293.07	749.39	236.86	991.45	247.48	1395.01	164.23	156.69	595.94	360.07	603.12	339.64	273.84	637.41	473.82	427.29	357.56
ΣLREE	913.2	248.66	625.26	200.2	846.24	209.85	1209.47	138.53	134.21	453.66	289.07	494.08	297.62	239.39	484.4	363.49	340.71	281.29
ΣHREE	149.68	44.41	124.13	36.67	145.21	37.63	185.55	25.7	22.48	142.31	71.01	109.06	42.03	34.46	153.01	110.35	86.58	76.28
ΣLREE/ΣHREE	6.1	5.6	5.04	5.46	5.83	5.58	6.52	5.39	5.97	3.19	4.07	4.53	7.08	6.95	3.17	3.29	3.94	3.69
δEu	1.15	1.09	1.07	1.05	1.42	1.65	1.11	1.45	2.4	1.25	0.98	1.06	1.78	1.84	1.16	1.16	1.1	1.04
δCe	0.26	0.33	0.43	0.33	0.33	0.35	0.37	0.4	0.66	0.57	0.53	0.47	0.7	0.69	0.35	0.3	0.31	0.37
δY	2.19	1.9	2.12	1.92	2.07	1.87	1.94	1.73	1.75	2.16	1.55	1.84	2.09	2.01	1.62	1.83	2.08	1.42
ΔPr	1.36	1.31	1.33	1.3	1.29	1.27	1.21	1.23	1.09	1.15	1.21	1.2	1.04	1.06	1.32	1.38	1.33	1.3
La_N/Nd_N	1.36	1.19	0.68	1.22	1.08	1.06	1.17	0.97	1.13	0.71	0.79	0.84	1.22	1.21	0.79	0.95	1.18	0.89
Dy_N/Sm_N	1.29	1.35	1.27	1.38	1.25	1.27	1.2	1.2	1.27	1.72	1.5	1.41	1.29	1.3	1.67	1.78	1.71	1.63

注:按澳大利亚后太古宙页岩 PAAS 标准化,参考自 Taylor S R,1985。

表2-9、图2-17E、F可见：①无论新华和华南其他地区磷块岩的 La_N/Nd_N 多数 > 1.0，而 δY 大多数 > 1.5，表明其原始沉积物沉积后，导致HREE亏损的主要因素是后期的风化淋滤；②新华磷块岩的 La_N/Nd_N 和 δY 相对较高，表明其受到后期风化淋滤的程度可能相对较强；③本区磷块岩的 δY 和 δCe 之间不存在相关性，再次表明深埋成岩作用基本没有改变其REE组成；④本区磷块岩 $(La/Yb)_N$ 和 δY 间呈一定的正相关关系，说明La和Y在磷块岩风化淋滤过程中的地球化学性状较为相似。

5. P的来源

在 $(La/Yb)_N - \sum REE$ 图（图2-18）上，新华和华南其他磷块岩主要落在花岗岩区域，少部分落在玄武岩区域的碱性玄武岩范围附近，表明这些磷块岩中的P可能主要来自陆缘海周围花岗质陆壳，部分来自碱性玄武岩的风化淋滤。

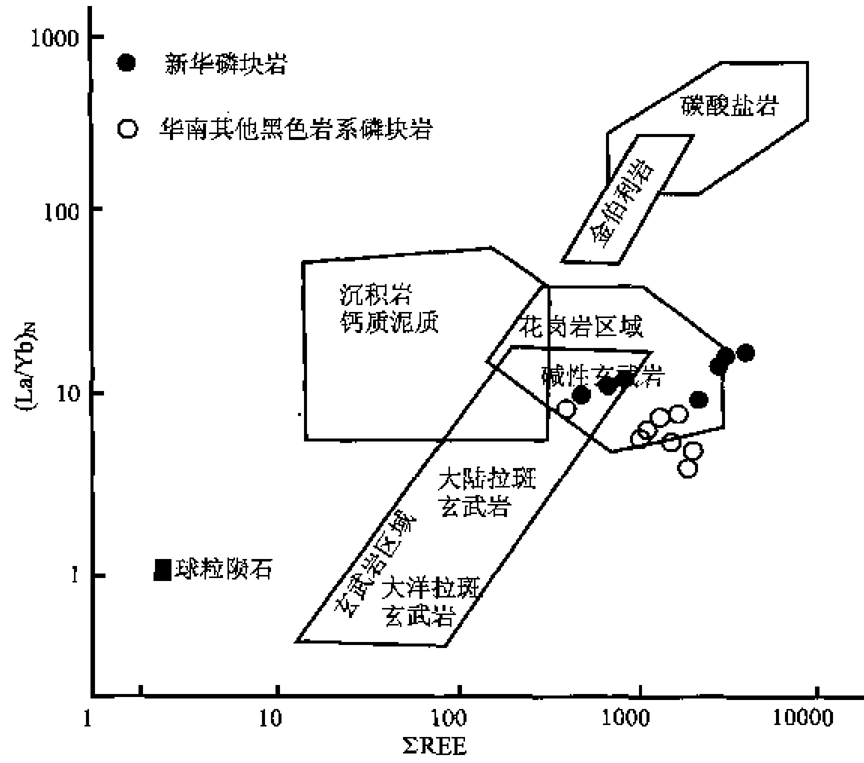


图2-18　新华磷矿和华南下寒武统黑色岩系中磷块岩 $(La/Yb)_N - \sum REE$ 图解

Fig. 2-18　$(La/Yb)_N - \sum REE$ diagram of phosphorites from Xinhua deposit and Lower Cambria

表2-10　铂多金属矿层及围岩和新华磷块岩微量元素平均含量（$\times 10^{-6}$）及富集系数分类表

Table 2-10　Concentration values and the average contents of trace elements of PGE polymetallic ores and its wall rocks and Xinhua phosphorites

类别	元素	铂多金属矿层	黑色页岩	华南黑色岩系磷块岩	新华磷块岩
超强富集元素	Mo	32117.25 (49411.16)	620.28 (954.28)	450.79 (693.52)	72.50 (111.54)
	As	8168.61 (2635.03)	254.22 (82.01)	145.68 (46.99)	13.37 (4.31)
	Cd	129.02 (1720.21)	5.44 (72.59)	5.88 (78.36)	0.85 (11.33)
	Sb	316.42 (1582.10)	17.28 (86.42)	8.31 (41.53)	5.02 (25.12)

续表

类别	元素	铂多金属矿层	黑色页岩	华南黑色岩系磷块岩	新华磷块岩
强富集元素	Tl	265.63（681.09）	11.02（28.26）	3.88（9.95）	0.31（0.80）
	Te	2.37（473.95）	2.58（515.87）	1.04（208.23）	0.51（103.45）
	Ni	21897.47（429.36）	405.18（7.94）	87.34（1.71）	24.16（0.47）
	Sc	5.68（258.18）	9.42（428.24）	4.30（195.48）	2.99（132.60）
	U	300.94（211.93）	75.57（53.22）	402.23（283.26）	8.30（5.84）
中富集元素	Cu	1096.18（45.67）	83.49（3.48）	61.84（2.58）	18.11（0.75）
	Bi	8.81（32.62）	0.96（3.54）	0.16（0.60）	0.04（0.14）
	Zn	2573.76（35.26）	239.21（3.28）	174.85（2.40）	127.59（1.75）
	Pb	309.75（24.58）	42.18（3.35）	14.13（1.12）	286.42（22.73）
	W	14.01（20.31）	2.73（3.96）	1.50（2.17）	0.77（1.12）
	Ce	15.84（12.67）	2.49（1.99）	2.42（1.94）	2.61（2.09）
	V	1347.19（10.52）	985.55（7.70）	1154.79（9.02）	12.81（0.10）
弱富集元素	In	0.37（7.42）	0.10（2.05）	0.04（0.84）	0.04（0.86）
	Rb	55.67（6.96）	103.02（12.88）	28.04（3.50）	5.40（0.67）
	Y	135.92（6.80）	41.33（2.07）	276.59（13.83）	336.95（16.85）
	Cs	12.92（4.97）	12.86（4.95）	3.77（1.45）	0.55（0.21）
	Ba	1799.70（4.61）	2284.55（5.86）	1554.85（3.99）	690.09（1.77）
	Sn	6.31（4.21）	8.52（5.68）	2.51（1.67）	3.58（2.39）
	Ga	19.72（1.23）	21.30（1.33）	11.29（0.71）	8.80（0.55）
	Th	6.62（1.18）	11.39（2.03）	2.85（0.51）	3.00（0.54）

四、两类磷块岩的成因对比

两类磷块岩的成因对比主要包括P的来源、形成环境、成矿作用等三方面内容。

1. P的来源

（1）从主量元素和微量元素的研究中得出，两类磷块岩中P的物源主要为花岗岩和大陆碱性玄武岩；

（2）新华磷块岩稀土元素总量（ΣREE）较高，变化较大，介于 164.23×10^{-6} ~ 1395.01×10^{-6}（平均 642.54×10^{-6}），轻重稀土分异明显，ΣLREE/ΣHREE 值介于5.04~6.52（平均5.69），而华南其他地区磷块岩的ΣREE和ΣLREE/ΣHREE分别为 156.69×10^{-6} ~ 637.41×10^{-6}（平均 431.75×10^{-6}）和3.17~6.95（平均4.37）。两者的ΣLREE/ΣHREE比值范围如此接近，辅证了两类磷块岩物源一致的观点。

2. 磷块岩形成环境

（1）新华磷块岩具明显的Ce负异常，δCe介于0.26~0.53，平均0.35，而华南其他磷块岩δCe为0.30~0.66，平均0.47，表明它们均为典型海相沉积磷块岩，主要形成于陆缘海环境，且新华磷块岩形成的深度相对较深；

（2）Th/Sc比值指示了新华磷块岩形成的大地构造背景比华南下寒武统磷块岩的稳定。

3. 磷块岩的成矿作用

（1）热液作用：①在 $Al_2O_3-SiO_2$图解（图2－11）上可看出，两类磷块岩的成矿作用都有热水作用的参与；②无论新华磷块岩还是华南其他地区磷块岩，大多数样品具不明显的Eu正异常，少部分出现较高的Eu正异常，δEu 介于0.98～2.40，显示这些磷块岩的成矿过程中可能有较高温（>200℃）强还原热液的加入；③Th/U比值远大于1，且 $\delta U>1$，亦指示磷块岩受热液影响。

（2）生物作用：①织金新华磷块岩中发现大量的小壳化石和藻类，说明当时的生物繁殖昌盛。藻类的丝状体和分泌的黏液具有强大的吸附、黏结能力，每当从溶解磷酸盐的水体中析出一个碳氟磷灰石质点，就会立即被这些原植藻类捕获住（吴祥和等，1999）。藻类和小壳生物可能存在的食物链关系，使碳氟磷灰石和小壳生物关系密切；②Y、REE、Sr、Ba的富集也体现了生物成矿作用的强烈程度。相对而言，华南下寒武统黑色岩系中磷块岩的生物成矿作用稍弱，在磷块岩中发现的生物残余结构较少，大多呈结核状、凝缩层结构分布。Y、REE、Sr、Ba等元素的含量亦较新华磷块岩中的低。

（3）风化淋滤作用：新华磷块岩中HREE相对亏损，且多数样品 $La_N/Nd_N>1$，而 $\delta Y>1.5$，δY 与 δCe 之间不存在明显的相关性，说明沉积后遭受了较强的风化淋滤作用，且深埋成岩作用基本未改变其REE组成；REE组成显示磷块岩中的P可能主要来自陆缘海周围花岗质陆壳和碱性玄武岩的风化淋滤。

4. 两类磷块岩的成矿过程

晋宁运动使贵州大部分地区隆起呈陆，陆上差异剥蚀作用和后期准平原过程中的化学风化作用得到的陆源磷和部分溶解磷酸盐等产物，随着震旦纪陡山沱期海平面的快速上升淹没，沉积海底。晚震旦世，冰期控制的三级相对海平面变化旋回中（吴祥和等，1999），形成最大海泛面和早期高水位，在信风和科氏效应下引发了富溶解磷酸盐水团的上升流（吴祥和等，1999；东野脉兴，1996、2001）。在这海平面处于高位持续时间最长、容纳空间增长速率最大、上升流最活跃阶段，上升流的终端区——浅水台棚（潮汐作用下的生物碎屑浅滩）发育了一系列退积－加积型副层序，这些由生物屑砂屑磷块岩－纹层状含白云质砂屑磷块岩组成的层序构成了新华矿区的主要矿层。这种浅滩环境非常有利于小壳生物和菌藻生物的繁衍，从而有利于上升洋流带来的溶解磷酸盐和营养元素的沉积（吴祥和等，1999；东野脉兴，1996、2001）。

织金戈仲伍以牛蹄塘组黑色页岩作为与戈仲伍组白云质磷块岩的分界面，实际上是个磷质生物碎屑浅滩演化的终止面。在界面上，由于海平面突然上升和均衡作用引起的地壳继续沉降，造成小壳动物和碳酸盐生成率跟不上快速变化的相对海平面上升，结果出现了浅滩生长的突然中断。海平面上升至最高位，改变了沉积场所的水介质性质，由氧化－弱氧－厌氧环境转变，pH值呈酸碱过渡阶段。随着早寒武世梅树村期海进平面的再次快速上升，富含溶解磷酸盐水团的上升洋流，再次沿着陆坡——浅水陆棚至台地的坡状海底侵进，在快速增长的容纳空间沉积界面上，由于陆源供给量稀少和其他沉积物生成率突然减少，在戈仲伍组和牛蹄塘组的沉积分界面上，凝缩出结核状的磷块岩——华南下寒武统牛蹄塘组黑色岩系中的磷块岩（吴祥和等，1999）。

第四节 小 结

（1）华南黑色岩系铂多金属矿层及其围岩黑色页岩、磷块岩样品在其各自的 Al_2O_3 - SiO_2图解上多落于热水成因区。

（2）华南下寒武统黑色岩系中富集有一套双峰式（基性 + 酸性）的元素组合，主要赋存在铂多金属矿石中，向上黑色页岩及向下磷块岩含量都明显减少，元素组合总体一致性指示各类型岩石的物源一致。

（3）黑色岩系中微量元素的富集，如 Mo、As、Sb、Pb、U、Ba、Cs 的浓度克拉克值为 $n \sim n \times 10^3$；指标参数均反映出此套沉积物和正常沉积物不同，为典型的热水沉积物，如 U/Th 比值远大于 1，Sr/Ba 比值 >0.04。

（4）华南黑色岩系中铂多金属矿石、黑色页岩、磷块岩的 V/（Ni + V）比值均较低，反映出其沉积环境为贫氧及厌氧环境。

（5）黑色页岩、铂多金属矿石与其下伏的磷块岩中稀土元素的 δEu 均值分别为 0.70、0.93、1.32，铂多金属矿石和磷块岩的 Eu 显示弱正异常，其 PAAS 标准化的稀土配分曲线稍向上弯曲，显示成矿过程中可能有强还原性热水的参与。

（6）从华南黑色岩系磷块岩和织金新华磷块岩的成因比较得出：两者均为海相热水沉积成因磷块岩，均富集 REE、U 和 Y，生物成矿作用占主要地位，在后者形成过程中更为明显，且后者的形成深度亦更大。

（7）华南黑色岩系中的岩石地球化学信息均表明热液成矿作用在铂多金属矿形成过程中占有重要地位。

第三章　黑色岩系有机地球化学

由前几章的叙述可知，华南下寒武统黑色岩系主要由黑色页岩、富含 Ni－Mo－PGE 等多金属元素的矿化黑色页岩（铂多金属矿石）、磷块岩以及少量硅质岩和重晶石岩等组成。黑色岩系是地壳沉积岩中广泛存在的岩石组合类型，是海相富含有机质的细粒沉积岩的总称，其中特别富含有机质。前人研究得出，下寒武统地层有机质的主要生物来源有细菌、蓝绿藻、镜质体、浮游生物（范德廉等，1991；张爱云等，1987；吴朝东等，1999b、1999d）。

岩石有机地球化学特征的研究一般包括可溶有机质和不溶有机质（干酪根）两部分研究内容。可溶有机质在地层岩石中的含量相对不可溶有机质少，包括各类烷烃、芳烃和极性物质等；干酪根是沉积岩石中赋存有机质的主体，岩石中 95% 以上的有机碳来自干酪根，其最终热演化产物为石墨。除此之外，沥青也是岩石中常见的重要有机质存在形式，往往沿岩石的层面、裂隙及断裂构造等呈充填形式分布，多和热液活动有关。

有机成矿作用是目前沉积矿床学研究的热点和难点，如密西西比河谷型（MVT）铅锌矿、卡林型金矿、黑色岩系 Au、Ag、Cu、Mo 等矿床均与有机成矿作用关系密切（庄汉平、卢家烂，1996）。华南黑色岩系铂多金属矿中富含有机质，对华南黑色岩系中有机质组成及生物标志化合物的研究有助于得出有关有机质来源和有机质类型等重要信息；对干酪根进行带 X 光能谱（EDS）高分辨率透射电镜（HRTEM）的研究，对铂多金属的赋存状态可以提供一定的线索。

第一节　可溶有机质研究

一、实验方法

1. 样　品

采自遵义新土沟、中南村、黄家湾和张家界大坪、柑子坪、后坪的黑色岩系中的黑色页岩、铂多金属矿石、磷块岩以及采自织金新华大型磷矿的磷块岩。

2. 可溶有机质分析流程

（1）可溶有机质分离：采集好的样品去除风化表面物，用蒸馏水洗净干燥后粉碎至 200 目以下。称取约 50g 样品用 $CHCl_3$ 在索氏抽提器中连续抽提 72h，并加生铜片去硫。抽提出的可溶有机质经浓缩后在硅胶和 Al_2O_3（2∶1）层析柱上分离出饱和烃、芳香烃、非烃组分（分别用石油醚、苯、乙醇冲洗）。衡重后选取饱和烃组分做气相色谱（GC），

选择其中典型样品做色谱-质谱（GC-MS）分析。

（2）色谱（GC）分析：GC分析在HP6890型色谱仪上进行，色谱柱为HP-5熔融硅毛细管柱（30m×0.32mm×0.28μm）。升温程序为：初始温度为80℃，恒温1min，以4℃/min的升温速率升至290℃，恒温3min。氮气作为载气，采用氢火焰离子化鉴定器（FID），不分流进样。数据处理采用HP ChemStation进行分析。

（3）色谱-质谱联用仪分析：GC-MS分析在PLATFORM Ⅱ型色谱-质谱联用分析仪上进行，色谱柱为J&W DB-5MS（50m×0.32mm×0.25μm）。升温程序为：初始温度为80℃，恒温1min，以3℃/min的速率升至290℃，恒温30min。质谱扫描方式为全扫描，数据处理采用Masslynx软件。

二、氯仿沥青“A”丰度

本次岩样分析的氯仿沥青“A”丰度及族组分特征列于表3-1。氯仿沥青“A”含量可视为评价生油岩的指标之一，据我国海相生油岩的评价指标，泥质岩类中氯仿抽提物“A”含量达到100×10^{-6}，即可认为已达生油下限（张爱云等，1987）。从表3-1中可看出，总体上，各岩样的氯仿沥青“A”含量均不高，为$56.0\times10^{-6}\sim176.7\times10^{-6}$，平均值为$105.0\times10^{-6}$。低含量的氯仿沥青“A”反映了岩石有机质演化程度较高，生油潜力不大（张爱云等，1987；胡明安等，1998）。本研究区的铂多金属矿石、黑色页岩、磷块岩这三大岩样的氯仿沥青“A”含量呈递增趋势，其平均值分别为96.1×10^{-6}、115.7×10^{-6}、123.3×10^{-6}，指示三者的有机质演化程度呈降低趋势。

三、氯仿沥青“A”族组成

从族组分比较中得出以下结论：①饱和烃和芳烃所占比例很大，即总烃含量高，其平均值可达53%，大于非烃含量的平均值47%；②铂多金属矿石中饱和烃含量一般小于非烃含量，黑色页岩和磷块岩中饱和烃一般大于非烃的含量；③饱和烃含量一般大于芳烃含量，饱和烃/芳烃比值为1.6~7.5，仅有一个样品为0.5；④各岩类均呈高饱和烃、高非烃和低芳烃的族组成分布特点。

四、可溶有机质中生物标志化合物特征

岩石中腐泥型有机质受热裂解的产物主要为饱和烃（Baker D R，Claypool G E，1970；中科院地球化学研究所，1982），故我们针对饱和烃馏分做了进一步的气相色谱和色-质谱鉴定分析，并鉴定出多种类型的生物标志化合物，对华南黑色岩系的生物来源、沉积环境和有机质的演化与微生物的活动性提供了一些有用的信息。

1. 正构烷烃和类异戊二烯烷烃

1）正构烷烃

从图3-1和表3-1中可看出：①饱和烃馏分的碳数分布较窄，多分布在$C_{14}\sim C_{31}$，少数可延伸至C_{34}。正烷烃分布曲线圆滑，总体表现为以单峰为主，前高峰型，碳数集中

分布在 C_{15} ~ C_{21}之间的中等分子量，主碳峰位置明显，为 C_{16}或 C_{18}。研究认为，大量繁殖于海洋中的低等浮游生物（包括细菌和藻类），其正烷烃分布主要集中在 C_{20}以前，常呈 nC_{15}、nC_{16}、nC_{17}优势分布（王铁冠等，1990b；彼得斯 K E、莫尔多万 J M，1995）。蓝绿藻来源的正烷烃呈单峰形式分布，以 C_{14} ~ C_{19}占优势，而我们研究样品的主峰碳数为 C_{16} ~ C_{18}，因此，其有机质的母质来源可能含有蓝绿藻类（Han J，Calvin M，1969）。②轻重组分含量比——（C_{21} + C_{22}）/（C_{28} + C_{29}）为 0.76 ~ 3.24，平均值为 1.61，$\Sigma C_{21}^{-}/\Sigma C_{22}^{+}$ 比值远大于 1，为 2.59 ~ 13.18，指示为海相成因的原始母质来源（张爱云等，1987；中科院地球化学研究所，1982）。（C_{21} + C_{22}）/（C_{28} + C_{29}）<1 还说明样品曾经受一定程度的微生物降解作用的改造。

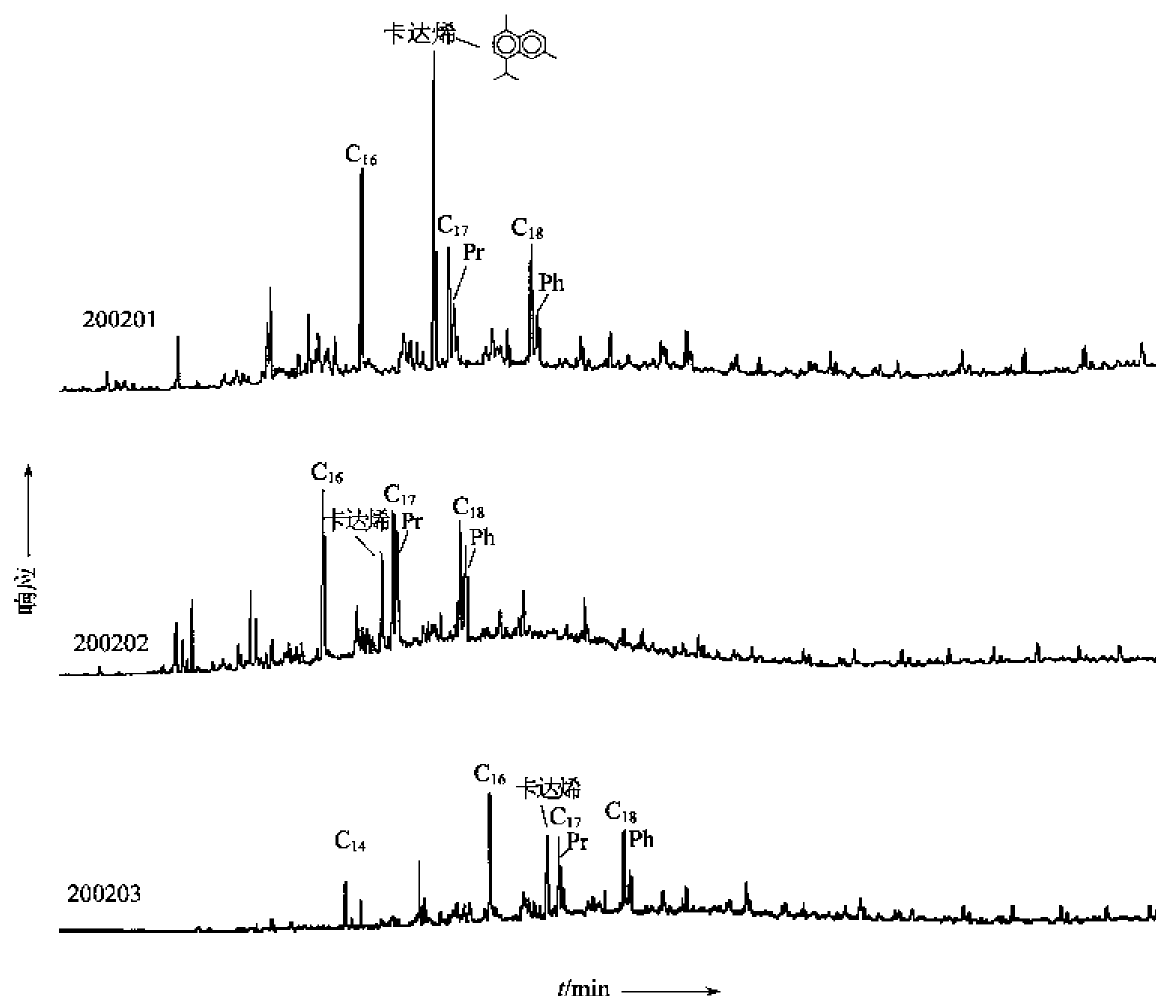


图 3－1　华南下寒武统黑色岩系中三类岩石的色谱图比较

Fig. 3－1　The chromatograms of the Lower Cambrian black rock series of South China

200201—铂多金属矿石；200202—磷块岩；200203—黑色页岩

2）类异戊二烯烷烃类

由于类异戊二烯烷烃中姥鲛烷（Pr）和植烷（Ph）具有结构上的稳定性和较高的含量，因此，它们的比值成为常用的油源对比与沉积环境分析的有机地球化学指标（王启军、陈建渝，1988）。一般认为 Pr/Ph < 1 指示缺氧还原沉积环境，而 Pr/Ph > 1 则代表氧化条件（Volkman J K，Maxwell J R，1989）。本书研究样品的 Pr/Ph 比值一般为 0.71 ~ 1.27，

表 3-1 华南下寒武统黑色岩系各岩石类型的氯仿沥青"A"丰度和族组成

Table 3-1 The abundances and the components of the chloroform bitumen "A" of the Lower Cambrian black rock series of South China

岩石类型	样品编号	样重 g	氯仿沥青"A" mg	氯仿沥青"A"丰度 10^{-6}	饱和烃 mg	饱和烃 %	芳烃 mg	芳烃 %	非烃 mg	非烃 %	总烃 %	饱和烃/芳烃
钼多金属矿石	200201	50	4.3	86	1.6	37.2	0.4	9.3	2.3	53.5	46.5	4
	200208	37.8	5.2	137.6	1.6	30.8	1	19.2	2.6	50	50	1.6
	200209	28.3	5	176.7	2.6	32	0.6	12	1.8	36	44	4.3
	200210	40.7	3.3	81.1	1.3	48.5	0.5	15.2	1.5	45.5	63.6	2.6
	200216	50	2.8	56	1	57.1	0.2	7.1	1.6	57.1	64.3	5
	200222	50	4.2	84	2.2	38.1	0.5	11.9	1.5	35.7	50	4.4
	200226	49.3	3.1	62.9	0.9	51.6	0.3	9.7	1.9	61.3	61.3	3
	200227	48.7	5.6	115	1.3	28.6	2.5	44.6	1.8	32.1	73.2	0.5
	200240	48.8	3.4	69.7	1.5	47.1	0.2	5.9	1.7	50	52.9	7.5
	200245	48.9	3.8	77.7	1	42.1	0.5	13.2	2.3	60.5	55.3	2
	200249	50.5	5.6	110.9	2.2	28.6	0.3	5.4	3.1	55.4	33.9	7.3
黑色页岩	200203	49.9	5.1	102.2	2.2	31.4	0.5	9.8	2.4	47.1	41.2	4.4
	200204	48.6	4.4	90.5	1.9	36.4	0.4	9.1	2.1	47.7	45.5	4.8
	200206	49.4	7.6	153.8	3.7	21.1	0.9	11.8	3	39.5	32.9	4.1
	200207	49	5.7	116.3	2.7	28.1	0.6	10.5	2.4	42.1	38.6	4.5
磷块岩	200202	50	6.8	136	3.3	23.5	0.8	11.8	2.7	39.7	35.3	4.1
	200205	50.1	5.2	103.8	2.1	30.8	0.5	9.6	2.6	50	40.4	4.2
	200211	50	6.5	130	2.9	24.6	0.8	12.3	2.8	43.1	36.9	3.6

平均值为0.93，个别风化矿石样品的比值可达3.29，反映了华南黑色岩系沉积于缺氧还原环境。然而随着热熟化作用，Pr/Ph 比值也会升高（Connan et al.，1980；Ourisson，1984；Ten et al.，1987；）且 Pr/nC_{17}和 Ph/nC_{18}比值因干酪根的裂解生成了更多的正烷烃而降低（彼得斯K E，莫尔多万J M，1995），Pr/nC_{17}和 Ph/nC_{18}比值越低说明干酪根裂解程度越大，有机质成熟度亦越高。结合前几章节内容可知，华南黑色岩系中各岩类都经受了热液作用，热液作用可能加剧岩石有机质的热熟化作用，故样品的 Pr/Ph 比值可能指示了华南黑色岩系的沉积环境处于还原环境，因遭受了热液作用或一定程度的风化氧化作用，部分岩石样品的 Pr/Ph 比值接近1或大于1（表3-2）。

2. 萜烷与甾烷化合物

甾烷与萜烷化合物在地质体中往往与母质来源有较好的相似性，其优势的碳数分布和特定的立体化构型变化与有机质热演化程度关系密切，故可成为研究有机质母源和热演化程度的优势参数（张爱云等，1987）。

表3-2 正构烷烃和类异戊二烯烃主要参数指标

Table 3-2 Major parameters of n-alkanes and isoprenoid

岩石类型	样品编号	主碳峰	OEP	Pr/Ph	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}	C_{21}^-/C_{22}^+	$\frac{(C_{21}+C_{22})}{(C_{28}+C_{29})}$
钼多金属矿石	200201	C_{16}	2.13	0.92	0.66	0.6	4.94	0.79
	200208	C_{16}	2.5	0.81	0.6	0.75	2.59	0.89
	200209	C_{16}	2.36	1.18	0.62	0.53	3.39	1.32
	200210	C_{16}	2.1	3.29	1.57	0.43	5.04	1.15
	200216	C_{16}	2.15	1.18	0.82	0.64	9.06	1.14
	200222	C_{18}	1.61	0.93	0.77	0.43	3.87	1.16
	200226	C_{16}	1.98	1.27	1.12	0.68	13.18	3.24
	200227	C_{18}	0.78	1.08	6.78	0.48	8.02	3.97
	200240	C_{18}	1.55	0.9	0.65	0.36	3.67	1.65
	200245	C_{16}	2	0.9	0.66	0.51	3.37	1.4
	200249	C_{16}	1.99	0.71	0.49	0.52	3.49	2.59
黑色页岩	200203	C_{16}	2.18	0.99	0.79	0.72	2.99	0.76
	200204	C_{16}	2.81	0.71	0.79	6.25	4.51	2.23
	200206	C_{16}	0.68	1.14	0.86	0.09	8.84	1.02
	200207	C_{16}	2.62	0.81	0.61	0.81	4.59	1.62
磷块岩	200202	C_{16}	2.5	1.09	0.99	1.11	4.11	0.86
	200205	C_{16}	2.02	1.11	0.97	0.79	3.46	1.34
	200211	C_{16}	2.29	1	0.75	0.69	5.16	1.77

1）三环萜烷

从萜烷（m/z191）质量色谱图（图3-2）上可看出，三环萜系列化合物的碳数主要在 C_{19}~C_{26}之间分布，其中以 C_{21}和 C_{23}为主。据研究，三环萜烷的大量出现是细菌和藻类来源的可靠标志（Ourisson，1982；Azevedo D A，Aquino N F R，1992），且三环萜烷的抗生物降解能力很强，甚至超过藿烷（Connan et al.，1980）。因此，在下寒武统地层中，三环萜烷的存在是菌藻类生物来源的最可靠指标之一。

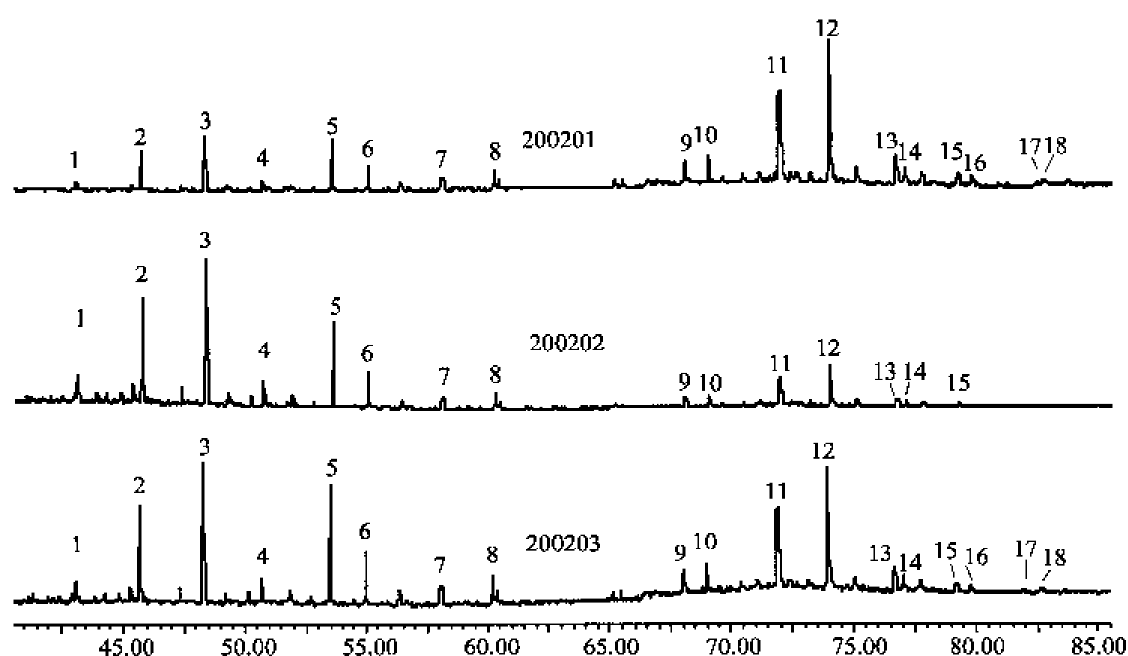


图3－2　华南下寒武统黑色岩系三大岩类三环萜烷和五环三萜烷的质量色谱图（m/z191）

Fig. 3－2　The gas chromatography mass spectrometry of tricyclic terpane, pentacyclic triterpane of the Lower Cambrian black rock series of South China

200201—铂多金属矿石；200202—磷块岩；200203—黑色页岩

1－8分别为三环萜烷 $C_{19}-C_{26}$；9为22，29，30—三降藿烷－Ⅱ（Ts）；10为22，29，30—三降藿烷（Tm）；11为17α（H），21β（H）－30－降藿烷（C_{29}）；12为17α（H），21β（H）－藿烷（C_{30}）；13为17α（H），21β（H）－29－升藿烷22S（C_{31}22S）；14为17α（H），21β（H）－29－升藿烷22R（C_{31}22R）；15为17α（H），21β（H）－29－二升藿烷22S（C_{32}22S）；16为17α（H），21β（H）－29－二升藿烷22R（C_{32}22R）；17为17α（H），21β（H）－29－三升藿烷22S（C_{33}22S）；18为17α（H），21β（H）－29－三升藿烷22R（C_{33}22R）

2）藿烷

在图3－2中检测出了完整的五环三萜烷（藿烷）分布，从18α（H）－三降新藿烷（Ts）、17α（H）－三降藿烷（Tm）开始，一直延伸到 C_{32} 藿烷，部分样品可延至 C_{33} 藿烷。藿烷广泛分布于细菌和蓝绿藻中（Ourisson et al.，1984），大于 C_{30} 的藿烷主要来自于微生物（刘文均、卢家烂，2000），故其大量出现也是菌藻类生物来源的可靠标志。虽然也有报道说某些高等植物如蕨类中亦发现有藿烷等五环三萜烷（菲尔普 P R，1987），但下寒武统地层的有机质来源限制了高等植物的来源，同时，可溶有机质中芳烃的馏分低也可给以辅证。

3）甾烷

地质体中甾烷来源于生物体中的甾族化合物，其组成较前两者复杂，一般认为是真核生物来源（Connan et al.，1980；曾凡刚、程克明，1998a）。低分子量以孕甾烷和升孕甾烷为主，规则甾烷中有丰富的胆甾烷（C_{27}）、麦角甾烷（C_{28}）和豆甾烷（C_{29}），其中以豆甾烷稍具优势（图3－3）。一般认为，C_{27} 甾烷来自水生生物，C_{28} 甾烷则为海洋藻类繁盛和细菌来源的标志，C_{29} 甾烷为浮游植物和绿藻来源（Djerassi C，1981；张爱云等，1987；Volkman J K，Maxwell J R，1989；刘文均、卢家烂，2000）。另有研究指出，C_{29} 甾烷为高等植物的输入所致（吴朝东、陈其英，1999a；Connan et al.，1980；吴庆余等，1986），但这一观点和古老地层中有机质特征不符。$C_{27}-C_{28}-C_{29}$ 甾烷同系物可用作三角

图来区分不同的生态系统（图3-4）（Connan et al.，1980）。本书所研究样品投点均落在海相碳酸盐岩的源岩区域，符合华南黑色岩系的有机质来自其海相碳酸盐岩基底特征。

4）部分甾萜烷的生标参数

Ⅰ.成熟度参数

Tm的相对浓度受成熟度的变化影响，而Ts为来源指标，并不受成熟度影响，故Ts/（Ts+Tm）比值可作为衡量成熟度的指标，成熟度越高，其对应的比值就越高（Ts较Tm热稳定）。本研究样品的C_{27}Tm丰度均高于C_{27}Ts（图3-2），Ts/（Ts+Tm）比值大小为0.41~0.58，均值为0.51；C_{31}S/（S+R）、C_{29}20S/（20S+20R）、C_{27}20S/（20S+21R）、$C_{29}\alpha\beta\beta$/（$\alpha\alpha\alpha$+$\alpha\beta\beta$）等相近意义的指标均值分别为0.63、0.47、0.43、0.45（表3-3），指示异构化亦尚未达终点（刘文均、卢家烂，2000）。

随着成熟度的增加，干酪根中产生的三环萜烷比藿烷多，三环萜烷/17α（H）-藿烷比值会不断升高（彼得斯K E，莫尔多万J M，1995）。铂多金属矿石的比值变化很大，其中以黄家湾矿区矿石的比值较高，为0.91~5.90，可能反映了岩石经受了相对其他矿区更强的热液等作用，加剧其热演化进程。磷块岩的比值亦较高，为3.20~4.04，因和其埋藏深度及所受热液作用有关；铂多金属矿石、磷块岩、黑色页岩的成熟度指标Ts/（Ts+Tm）的平均比值分别为0.516、0.485、0.497，指示华南黑色岩系剖面出现有机质成熟度部分倒置现象。

Ⅱ.母质来源参数

三环萜烷/17α（H）-藿烷比值用来比较细菌或藻类脂体（三环萜烷）和来源不同的原核生物的生物标志物（藿烷），研究样品的比值为0.50~5.90，均值为1.90。据研究，三环萜烷的优势特征亦指示了有机质母质类型为藻类，且含有部分的原核生物。

表3-3 萜烷和甾烷类生物标志化合物指标参数

Table 3-3 Parameters of biomarker of terpanes and steranes

岩石类型	样品编号	规则甾烷/17αH藿烷	三环萜烷/藿烷	Ts/(Tm+Ts)	C_{31}S/(S+R)	C_{29}20S/(20S+20R)	C_{27}20S/(20S+21R)	$C_{29}\alpha\beta\beta$/($\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta$)
铂多金属矿石	200201	0.53	0.57	0.5	0.63	0.53	0.49	0.64
	200208	0.52	0.59	0.48	0.61	0.42	0.41	0.4
	200209	0.46	0.83	0.55	0.61	0.45	0.43	0.43
	200210	0.32	0.76	0.56	0.62	0.82	0.43	0.67
	200216	0.85	5.9	0.54	0.7	0.48	0.43	0.5
	200222	1.01	1.92	0.47	0.64	0.47	0.34	0.48
	200226	0.44	0.91	0.47	0.65	0.39	0.41	0.38
	200227	0.66	1.41	0.53	0.63	0.47	0.37	0.47
	200240	0.61	0.85	0.57	0.64	0.4	0.44	0.37
	200245	0.5	0.5	0.44	0.62	0.4	0.46	0.37
	200249	0.66	0.9	0.57	0.63	0.41	0.47	0.37
黑色页岩	200203	0.45	1.29	0.51	0.63	0.43	0.4	0.42
	200204	0.55	0.98	0.41	0.63	0.45	0.41	0.44
	200206	0.59	2.72	0.58	0.67	0.47	0.46	0.44
	200207	0.6	3.43	0.44	0.63	0.41	0.54	0.4
磷块岩	200202	0.61	3.44	0.5	0.65	0.44	0.39	0.42
	200205	0.78	3.2	0.41	0.6	0.46	0.37	0.46
	200211	0.51	4.04	0.58	0.63	0.52	0.44	0.45

规则甾烷/17α（H）-藿烷比值可反映真核生物（主要是藻类）与原核生物（细菌）

对源岩的贡献（Connan et al.，1980），一般认为，高含量的甾烷及高的甾/藿比值（≥1）似乎是主要来源于浮游或底栖藻类生物的海相有机质特征（彼得斯 K E，莫尔多万 J M，1995）。相反，低含量的甾烷和低的甾/藿比值主要指示陆源和（或）微生物改造的有机质（Tissot B P，Welta D H，1984）。样品的比值为0.32～1.01，均值为0.59，结合下寒武统地层的有机质分布特征得出，微生物对藻类来源的有机质有较强的改造作用。

五、卡达烯

在气相色谱图（图3－1）上可清晰看到华南黑色岩系岩石中特别富集一种有机质成分－卡达烯［1，6－二甲基－4（2－丙基）萘］（王铁冠等，1990a、1990b），它可能来源于倍半萜烯（Bendoritis J G，1973），其特征碎片离子为 m/z183，母体的分子离子峰为198。

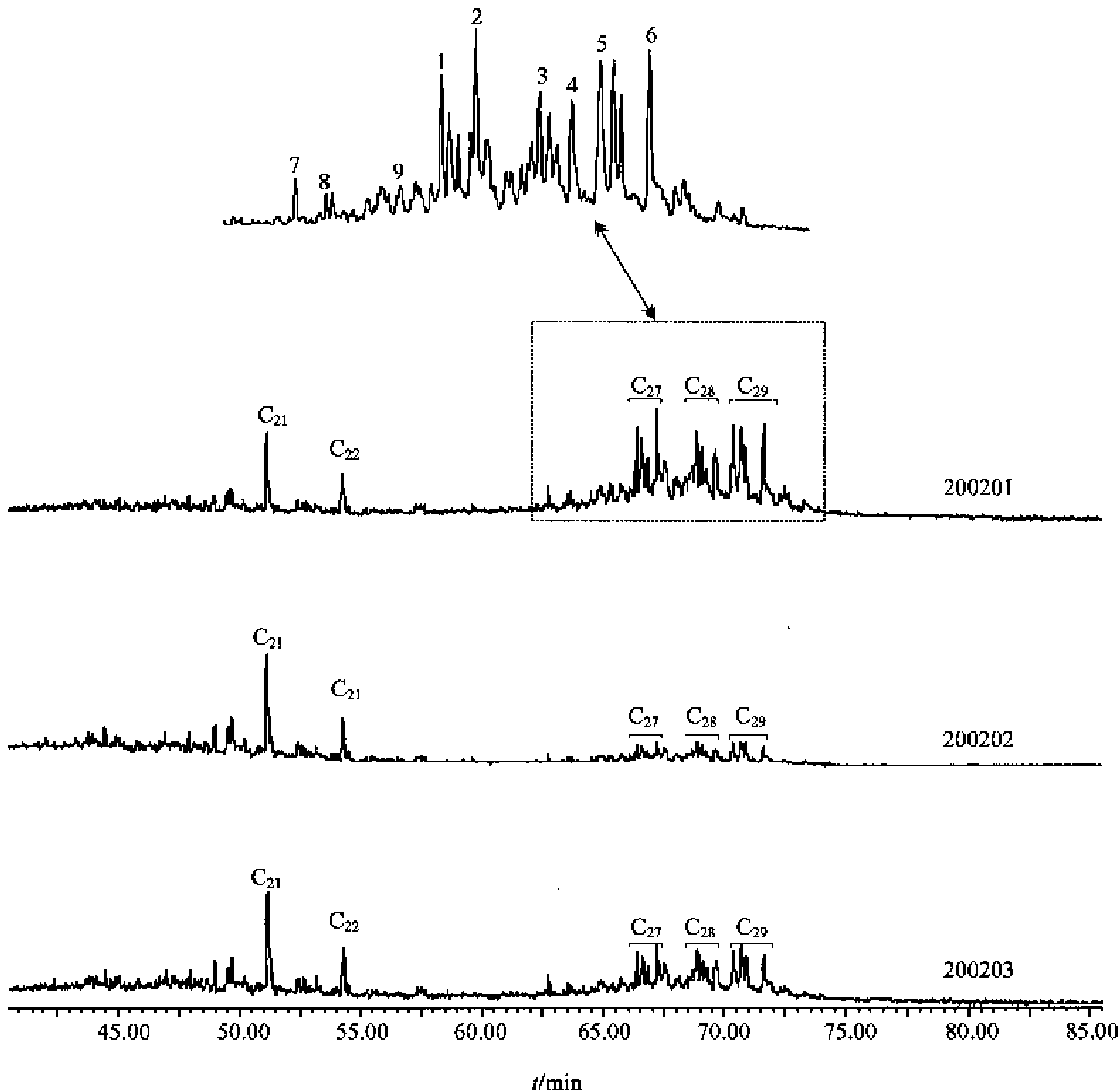


图3－3　华南下寒武统黑色岩系三大岩类甾烷色谱图（m/z 217）

Fig. 3－3　The chromatograms of steranes the Lower Cambrian black rock series of South China

200201—钼多金属矿石；200202—磷块岩；200203—黑色页岩

1—胆甾烷20S；2—胆甾烷20R；3—麦角甾烷20S；4—麦角甾烷20R；5—豆甾烷20S

6—豆甾烷20R；7—重排胆甾烷20S；8—重排胆甾烷20R；9—重排麦角甾烷20S

在大多数样品卡达烯的含量远远超过正烷烃的主碳数峰 C_{16}及 C_{18}的含量，有学者认为卡达烯是树脂或琥珀中香精油成分对烃类的贡献，反映为陆生高等植物来源（姜乃煌等，1995；曾凡刚等，1998b）；王铁冠等（1990a、1990b）提出卡达烯为高等植物和微生物双来源的观点，从寒武纪地层的有机质分布特征考虑，微生物来源似乎更为合理。

吴朝东等（1999a、1999c）提出在湘西黑色页岩中发现有惹烯，惹烯为二萜类化合物，本书研究中并未发现此种生物标志化合物。学者们对惹烯的来源亦同持高等植物来源的观点，但越来越多的惹烯等二萜类化合物在寒武纪地层中的发现（吴朝东等，1999a、1999c；王铁冠等，1990a、1990b；李超等，1999、2001），使得微生物来源观点趋近明朗。据研究，除来源相近外，卡达烯和惹烯还同为记录全球的海平面变化情况的生物标志化合物（Van et al.，2000；谢树成等，2003）。

第二节　不可溶有机质（干酪根）

干酪根系指一切不溶于普通有机溶剂，在沉积岩中呈分散状的有机物质（Baker D R，Claypool G E，1980），为地球上有机碳的最重要形式（谢树成等，2003）。由于干酪根其自身的难溶性和结构的复杂性，其研究程度一直较差。

一、分析流程

1. 提纯流程

将可溶有机质抽提残余干燥磨碎后先加入 HCl（1:1）在水浴锅中60℃恒温4h（去除碳酸盐矿物），用蒸馏水洗至中性；再加 HCl（1:1）和3份 HF（48%）在水浴锅中60℃恒温6h（去除大部分的硅酸盐和抑制生成氟化物），用蒸馏水洗至中性；最后再加 HCl（1:1）在水浴锅中恒温60℃2h（为进一步去除碳酸盐矿物和抑制生成氟化物），用蒸馏水洗至中性后干燥，得到干酪根和硫化物（主要是黄铁矿）。

常用的提纯方法有化学法和物理法，化学法是用 HNO_3氧化或还原剂还原；物理法有包括重液分离在内的几种方式。为避免其他分离方法可能对干酪根的影响，选择用重液分离的方式去除硫化物。将干酪根磨碎后用 $CHBr_3$进行分离。过滤后收集干酪根，并制光片在镜下观察干酪根的纯度，反光镜下基本不见硫化物表示样品分离合格。进行元素分析，干酪根的纯度必须达到98%。

2. 干酪根测试

（1）C、H、N、O 元素分析，用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪，其中，干酪根的 C 元素含量测定是碳同位素分析的基础，H/C 原子比可验证干酪根的碳同位素分析数据的原始性。

（2）碳同位素的测定采用 Delta + XL 型气体同位素比值质谱联用仪（Finnigan）。质量控制标样为国家一级标样（炭黑，$\delta^{13}C = -36.91‰$），采用 PDB 标准，测试精度总体上优于 ±0.2‰。

（3）HRTEM－EDS 分析：取少量提纯后的干酪根样品在酒精中轻轻磨碎，用超声波

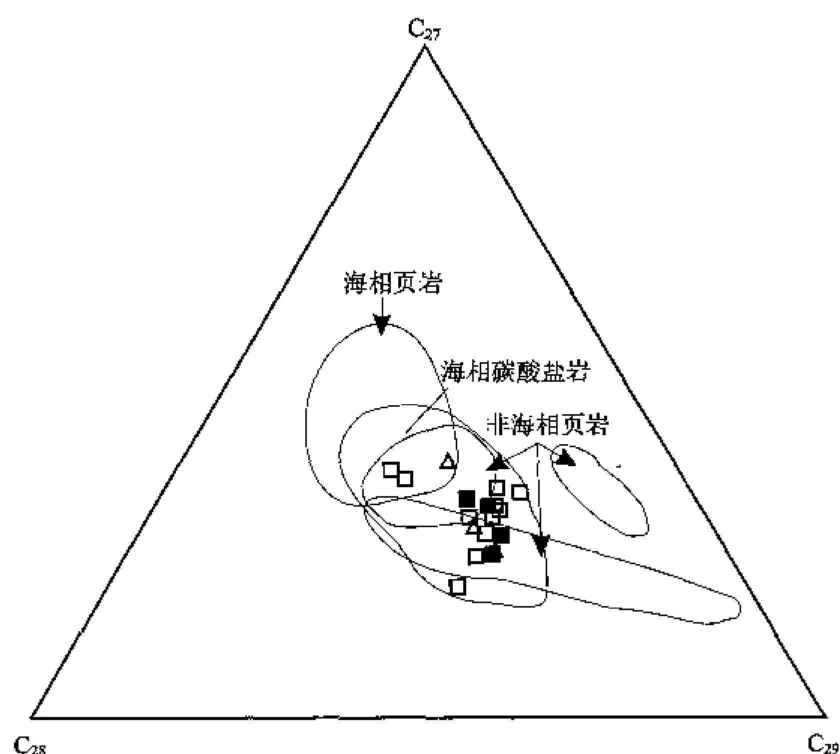


图 3-4　$C_{27}-C_{28}-C_{29}$ 图解

（修改自 Connan, et al., 1980）

Fig. 3-4　The diagram of $C_{27}-C_{28}-C_{29}$

□代表钼多金属矿石；■代表黑色页岩；△代表磷块岩

分散后取一滴悬浮液置于覆盖有微孔支撑膜的电镜铜网上，待位于孔洞中的样品自然晾干后，使用配带能量色散谱仪（EDS）的 JEOL-2010 顶插式高分辨透射电镜观察，点对点分辨率可达 0.194nm，最小光束可达 0.5nm。

二、干酪根的地球化学特征

1. 干酪根的元素组成

华南黑色岩系各岩类中干酪根在透射光下显黑色，不透光，呈无定形分布，无荧光，符合惰质体显微组分特征（彼得斯 K E、莫尔多万 J M，1995）。Suzuki（1984）研究得出，无定形体实际上是一些超细小的生物化石碎片。干酪根的主要元素 C、H、O 的含量分别为 3.02%～81.66%，1.00%～2.32%，8.53%～21.36%，其 H/C 原子比为 0.31～2.08，均值为 0.50；O/C 原子比为 0.08～0.53，均值为 0.24。前述 H/C 和 O/C 原子比含量变化接近腐泥型有机质，结合前一小节所述可溶有机质的生物标志化合物的研究结果（华南黑色岩系的有机质来源为藻类、细菌及浮游动物），从而确定华南下寒武统黑色岩系中有机质应属于腐泥型有机质（王铁冠等，1990a、1990b）。

将干酪根的元素分析数据投点到 H/C 和 O/C 图上（Tissot B P，Welta D H，1984），由图 3-5 可知，华南黑色岩系中各岩类的干酪根沿同一演化轨迹熟化，成熟度均较高。当一定的沉积岩在埋藏期间变得成熟时，干酪根消耗的氢和氧远大于碳。因此，在成熟度高的后生阶段，所有的干酪根投点于干酪根分类图的左下方，近直线分布。这种类型的干酪根以惰质体显微组分为主，可能是来源于腐泥型有机质的热演化程度较高所致。

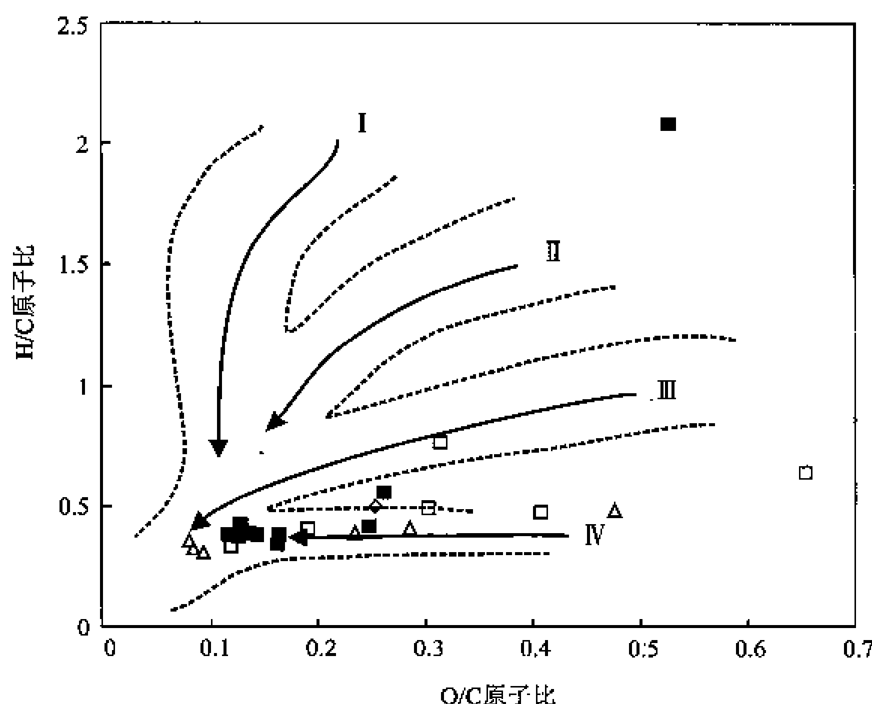


图3-5　华南下寒武统黑色岩系各岩类中干酪根分类图解

（修改自傅家谟、秦匡宗，1995）

Fig. 3-5　The diagram of different types of kerogen of the Lower Cambrian black rock series of South China

●代表钼多金属矿石；■代表黑色页岩；▲代表硅质岩；○代表磷块岩；□代表碳酸盐岩

2. 干酪根的显微结构

过去，光学显微镜下的无定形干酪根被认为是没有结构的，使用高分辨率透射电镜（HRTEM）加以研究后发现，干酪根结构十分复杂。王铁冠等（1990a、1990b）在对刘楼剖面燧石薄片中的丝状化石藻显微照片研究后认为：样品中的不溶有机质——干酪根，主要来源于藻类细胞壁部分；Largeau 等（1990）对晚寒武世至中新世的 42 种 I-II 型低熟干酪根与现代藻类同时用透射电镜的比较研究结果，表明其中有 22 种所谓均质的无定型体中，存在着"超薄层"（ultralaminar）结构，部分来自微藻的薄壁，这些外壁经多选择性留存途径而形成高脂质的"超薄层"干酪根；寒武纪的干酪根含有较少"超薄层"结构，可能和其蓝藻来源有关。从一些蓝细菌中分离出来的稳定细胞壁物质，在透射电镜下也是无定形的（傅家谟、秦匡宗，1995）。

黄伯均等（1987）用高分辨透射电镜研究了前寒武纪干酪根，系统地观测干酪根出成岩阶段到变质阶段与碳原子的排列形式，并根据它们的晶格像、电子衍射花样、光学衍射花样计算了碳原子层的直径（L_a）、碳层堆的长度（L）、碳层堆中的层数（n）、相邻碳原子层的间距（d）。研究结果认为：①退解作用至变生作用过渡阶段，干酪根碳层结构是弯曲的，直径不超过 1.7nm，取向混乱，仅局部见 2~3 层取向不一致的碳层堆，层间距变化较大；②变生作用初期干酪根中大部分碳层堆开始取向趋于一致，随变生作用增加，碳层堆定向性增强，通过缺陷结果（如悬空链、四面体链或杂原子）连接，形成涡流层构造，到变生作用最后阶段干酪根中的大部分碳都发展成涡流层构造；③到变质作用阶段，干酪根结构变化很大，L_a、L、n 均明显增大。但 d_{002} 值大体保持在涡流层的最小间距 0.344nm 左

右，碳层的垂直方向开始有序堆垛，出现某些三维有序（傅家谟、秦匡宗，1995）；温汉捷等（2003）针对Se在干酪根中赋存状态研究，提出单质Se主要在干酪根的层状结构、裂隙或空洞中分布，一般呈无定形单质Se产出；胡凯等（1999）研究了华南三大含金建造中岩石及其中干酪根的Au含量，分析结果显示Au大量富集于干酪根中，普遍高出全岩金含量的数十倍至上百倍。其相对于全岩的配分系数为5%~20%，个别可达42.7%。

本次研究中，在放大120000倍或更大后，可清晰见到宽度约为0.5nm的丝质体干酪根（图版V-1-8），这些丝质体定向展布，可能来源于藻类细胞壁或膜部分，丝质体之间即为干酪根结构中的纳米孔洞，可能为PGE、Au等贵金属元素的富集场所。

华南黑色岩系铂多金属矿石中干酪根富含PGE（Ir、Ru、Rh、Pt、Pd）、Au等贵金属，其平均浓度克拉克值分别高达1776、584.34，相比于原岩中的447.53、147.64要高出4倍左右（详见第四章）。干酪根的上述复杂的特征结构可能起到一个"捕获器"作用，与PGE、Au等贵金属的富集成矿有直接关联。

3. 干酪根的碳同位素分布特征

1）碳同位素数据的真实性验证

在讨论碳同位素组成特征之前，必须先考察分析结果的真实性，即它们是否真实记录了沉积时干酪根的碳同位素组成的原始信息。沉积岩中干酪根发生的变化可通过干酪根H/C原子比进行验证。对于那些H/C原子比>0.2的岩样，其干酪根的碳同位素比值变化一般不会超出5‰。说明沉积岩的干酪根基本未受后期成岩作用影响或影响较小；对于干酪根H/C原子比略小于0.2的岩样（表3-4），说明干酪根受到少许后期成岩作用影响。

2）碳同位素结果分析

铂多金属矿石中干酪根的$\delta^{13}C$值变化于-31.9‰~-26.52‰，均值为-30.36‰；黑色页岩和产于其中的碳酸盐岩中干酪根的$\delta^{13}C$值相近，为-32.17‰~-30.31‰，均值为-31.50‰；磷块岩中干酪根的$\delta^{13}C$值为-32.36‰~-31.4‰，均值为-32.49‰。唐世荣等（1997）研究提出富集轻碳同位素^{12}C的岩石指示沉积于浅水环境，前三类岩样的富集^{12}C的排序为磷块岩、黑色页岩、碳酸盐岩、铂多金属矿石，均显示出浅水沉积环境特征（唐世荣等，1997；李任伟等，1996、1999）。

表3-4 华南下寒武统黑色岩系中干酪根的碳同位素（$\delta^{13}C$/‰）及其有机地球化学数据

Table 3-4 The organic geochemistry data and the carbon isotope values of kerogen of the Lower Cambrian black rock series of South China

岩石类型	样号	$\delta^{13}C$	H/C原子比	O/C原子比
铂多金属矿石	200201	-30.13	0.38	0.31
	200208	-31.9	0.25	0.3
	200209	-31.6	0.17	0.12
	200210	-26.52	3.76	-
	200216	-31.07	0.21	0.19
	200222	-30.93	0.24	-
	200226	-30.69	0.23	-
	200227	-31.04	0.22	0.41
	200240	-30.24	0.32	0.65
	200245	-29.5	0.37	-
	200249	-30.36	0.29	-

续表

岩石类型	样号	$\delta^{13}C$	H/C 原子比	O/C 原子比
黑色页岩	200203	-31.24	0.2	-
	200204	-31.84	0.19	0.12
	200206	-31.7	0.19	0.12
	200207	-31.14	0.19	0.16
	200212	-32.03	1.04	0.53
	200214	-30.31	0.21	0.13
	200215	-30.94	0.21	-
	200219	-32.36	0.25	-
	200220	-30.83	0.17	0.16
	200221	-30.81	0.21	0.25
	200238	-31.67	0.23	0.26
	200239	-31.45	0.28	-
	200246	-31.52	0.19	0.14
	200247	-	0.19	-
	200252	-31.72	0.2	0.13
硅质岩	200250	-32.17	0.23	-
碳酸盐岩	200218	-32.06	0.25	-
	200224	-31.69	0.25	0.25
磷块岩	200202	-33.73	0.18	0.08
	200205	-33.91	0.16	0.08
	200211	-33.73	0.15	0.09
	200213	-31.4	0.2	0.23
	200217	-31.96	0.16	-
	200223	-32.11	0.16	-
	200241	-31.53	0.24	0.48
	200243	-	0.32	-
	200248	-32.36	0.2	0.29
	200251	-31.72	0.17	-

注："-"表示未测。

Lewan（1986）曾经对显生宙时期沉积岩中无定形干酪根的碳同位素组成进行过系统的研究，他认为可以将其归纳为两个类型，即相对富轻碳同位素（^{12}C）的L型和相对富重碳同位素（^{13}C）的无定形干酪根。前者的$\delta^{13}C$为-35‰~-26‰，形成环境为局限的浅水（<250m）陆缘海盆，盆地上部的海水具有明显的分层现象，这里光合作用带的主要碳源为有机来源的CO_2；后者产于滞流的深水盆地（>500m），且盆地上部水体循环性好，光合作用带主要的碳源为大气来源。据Lewan（1986）的研究，我们可以推测出华南下寒武统黑色岩系各岩类干酪根都属于L型无定形干酪根，为局限浅水陆缘滞留海盆的产物，浅水环境有利于有机质的保存。因此，三类岩样的$\delta^{13}C$值的差别反映了沉积时古海洋环境中有机质来源的CO_2含量的变化（胡修棉等，2001a、2001b）。

第三节　有机成矿作用

一、吸附迁移

生物和有机质对 PGE 在沉积成岩期间及其预富集和再分配有所贡献（Pasava J, 1993），如斯蒂尔沃特杂岩矿区附近的大枝松灰分含 Pt（12～56）$\times 10^{-9}$，Pd 则高达 285×10^{-9}；斯里兰卡的 Mannar 潮坪藻席 Pt 含量高达（2050～3294）$\times 10^{-9}$，张生（1995）提到 Besty（1990）证实蓝细菌富集 Ir，杆菌和青霉可吸收蚀变橄榄岩中的 Ir，和中国华南的 Ni－Mo－PGE 矿特别相似的波兰 Cu－Ag 矿、加拿大 Ni－Zn 矿、美国的石煤矿都和有机质密切相关（张生，1995d）。

干酪根结构、性质与金属－有机成矿作用关系密切，华南黑色岩系中的铂多金属矿的生物成矿作用亦不例外。不少学者已对金属－有机成矿作用进行过实验模拟研究，并提出了一些非常有价值的观点（胡凯，1998；林丽，1998；胡凯等，1999；Plyusnina L P, et al.，2000）。胡凯等（1993）根据低温热液条件下有机质富集金的实验证明：有机质可通过一种凝聚作用富集水溶液中的游离金，使金能牢固地赋存于有机质内部，特别是在干酪根中；林丽等（1998）进行了菌藻类生物活体、死体、原油、有机质淤泥和 3 种粘土矿物富金作用的对比实验，并结合研究了不同环境、类型的菌藻类生物的富金能力，结果显示活体菌藻类生物富金能力最强；温泉蓝细菌的富金能力较海水和淡水环境的高；相对于常温，热水条件下的蓝细菌富金能力强。细胞内对金起着运载和蓄积作用的生物配体主要是含硫有机化合物，但粘土矿物的存在将减少金的富集；Plyuanina 等（2000）关于有机质对 Pt 吸附能力的研究显示，在 10^8Pa 的压力条件下逐渐升温，处于富 Pt 溶液中的沥青质因热成熟导致芳构化，伴随着化学吸附能力的增强，其所吸附的 Pt 含量从 200℃时的 $n\times 10^{-4}$mol/kg 增加到 400℃时的 $n\times 10^{-2}$mol/kg。结果表明，在富碳质的岩石中，碳质活化有机质的化学吸附能力成为聚集 Pt 的有效机制。

Giordano（1994）曾系统论述了有机酸在矿床形成过程中的作用，指出金属可以呈有机络合物在热水溶液中迁移，他特别强调了羧酸可能作为形成金属－有机络合物的配位质点的重要性。华南黑色岩系中富含有机质，在沉积和成岩早期，海水中的藻类、浮游生物活体不断地从周围环境摄取各种养分，同时浓集 PGE、Au、Ag、V、P 等金属元素，大量的生物遗体经过细菌的菌解作用产生大量的腐殖酸（干酪根的前身），同时产生的 CO_2、CH_4则可导致沉积界面处于持续稳定的还原状态，从而不仅有利于沉积物对海洋中金属元素的充分吸附沉淀，而且有效地防止了沉淀的金属有机络合物再度从沉淀物中被释放和参与海洋的循环活动，这可能是黑色岩系中富含多种金属元素的重要原因（陈孝红、汪啸风，2000）；在成岩变质作用过程中，干酪根将发生两极分化，一方面因热降解而生成H_2O、CO_2、N_2、H_2S、CH_4及其他气态及液态烃类；另一方面则经芳化碳化直至变成石墨。第一部分的产物因富含多种有机官能团，如—OH，—COOH，—OCH_3，—HN_3等，可能通过 O、N 原子与各种金属离子配位，形成金属有机络合物在热水溶液中迁移；或金属和 S^{2-}

(SO_4^{2-}被硫还原菌还原生成)结合形成二硫化物(黄铁矿等)与干酪根一起留在原地。这样一来，由沉积有机质以不同方式聚集起来的金属和非金属元素，将随着有机质的消耗更加富集(中科院地球化学研究所，1982)。

在干酪根的提纯实验中观察到，从黑色页岩提取出来的干酪根最多，磷块岩其次，铂多金属矿石中最少(图3-6)，和三类岩石中干酪根的PGE、Au的含量排序正好相反(表4-4)。以上现象说明铂多金属矿石中的有机质热演化程度最高，PGE、Au等贵金属最为富集。有机质的演化程度和成岩的埋藏深度、热液作用有关，铂多金属矿石所受的热液作用最为强烈，磷块岩次之，黑色页岩最弱，出现了部分地层的有机质成熟度倒置现象。由于地质体中超压带内流体的向上释放和侧向运移引起的有机热流体的对流可导致局部地区传导热场的叠加，以致上覆地层和侧向运移通道(如层序不整合界面)附近地层的温度明显升高，有机质热演化增强，干酪根在此过程中不断浓集吸附PGE、Au、Ag等贵金属离子。

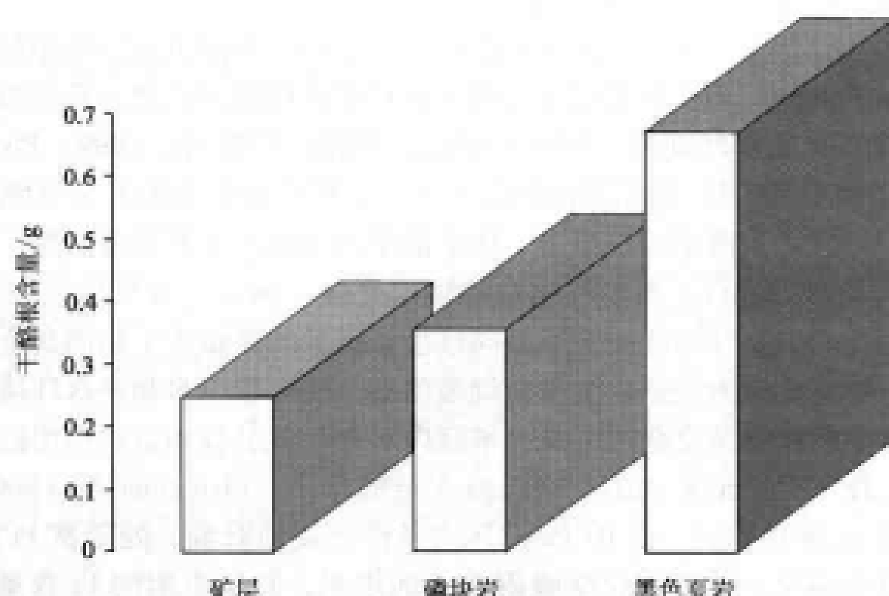


图3-6　华南黑色岩系各岩类的干酪根含量对比直方图

Fig. 3-6　Histogram of the contents of the kerogen of the Lower Cambrian black rock series of South China

二、浓缩富集

有机碳含量(TOC)是国内外常用来衡量岩石中有机质丰度的指标。在漫长的地质演化历史中，岩石中的原始有机物质经过生物化学作用和热演化作用生成的液态烃和气态烃会有一部分迁移出矿源层，因此，部分有机质会以二氧化碳和油气的形式损失掉。现在测得的有机碳数值实际上是残余有机碳的数量。海相泥质岩有机碳含量达到0.5%者即可称为生油岩(张爱云等，1987)。吴朝东等(1999b、1999c，2001)测得湘西黑色岩系的有机碳的含量为0.5%~13.96%；陈孝红等(2001)研究湘西黑色岩系中硅质板岩的有机碳含量最高可达13.44%。

华南下寒武统黑色岩系主要由铂多金属矿层、黑色页岩、硅质岩、磷块岩组成，下伏

有震旦纪的碳酸盐岩。本书研究得出贵州和湖南黑色岩系中各类岩石的TOC含量变化于0.325%~14.335%，除个别样品低于0.5%（生油岩指标）外，其余样品皆符合生油岩条件。其中铂多金属矿石的TOC含量为0.325%~11.642%，黑色页岩为0.516%~13.859%，硅质岩为0.603%，磷块岩为0.388%~14.335%，碳酸盐岩为4.151%~4.400%。

从表3-5和图3-7中可以得出如下主要信息：①相对于其他层位的岩石，铂多金属矿层特别富集PGE，ΣPGE的平均含量可达214.650×10^{-9}，其干酪根超级浓集PGE，ΣPGE*平均含量可达2716.930×10^{-9}，而整体岩石的$C_{有机}$含量处于中等，平均值为7.242；②黑色页岩中的ΣPGE及其干酪根的ΣPGE*含量低，平均值分别为24.479×10^{-9}、564.49×10^{-9}，其$C_{有机}$含量最高，平均值为8.929；③磷块岩的ΣPGE及其干酪根的ΣPGE*含量均较矿层低，其平均值分别为14.488×10^{-9}、1288.885×10^{-9}。岩石的$C_{有机}$含量亦低于矿层，为3.466。

表3-5 华南黑色岩系各类型岩石TOC含量与对应的全岩ΣPGE及干酪根ΣPGE*

Table 3-5 The TOC concentrations and the correspondingΣPGE of the bulk rock and PGE* of the kerogen of the Lower Cambrian black rock series of South China

岩石类别	样号	TOC含量/%	全岩ΣPGE/10^{-9}	干酪根ΣPGE*/10^{-9}
铂多金属矿石	200201	9.930	226.93	2784.72
	200208	11.642	283.22	5250.61
	200209	7.110	244.26	1783.12
	200210	0.325	195.75	-
	200216	6.229	190.85	622.56
	200226	3.993	167.5	1254.42
	200227	9.199	233.17	1030.68
	200240	5.899	183.09	3502.57
	200245	4.918	240.66	3501.86
	200249	6.254	162.17	4721.83
黑色页岩	200203	5.996	15.37	659.34
	200204	7.468	10.39	469.64
	200206	5.636	-	-
	200207	6.062	19.74	-
	200212	0.516	-	-
	200214	12.990	-	-
	200215	11.167	78	-
	200219	5.411	6.81	-
	200220	13.859	22.8	-
	200221	12.686	23.25	-
	200239	9.831	32.16	-
	200246	9.519	-	-
	200247	8.394	-	-
	200251	2.591	-	-
	200252	7.881	11.79	-
硅质岩	200250	6.030	16.5	-

续表

岩石类别	样号	TOC 含量/%	全岩 ΣPGE/10^{-9}	干酪根 ΣPGE*/10^{-9}
磷块岩	200202	4.470	35.54	1347.68
	200205	8.374	–	–
	200211	14.335	–	–
	200213	0.428	–	–
	200241	0.552	5.41	–
	200243	0.388	–	–
	200248	0.466	11.97	1230.09
碳酸盐岩	200218	4.207	4.977	–
	200224	4.400	5.94	–
	200244	4.151	–	–

注："–" 表示未测。

从表面上看，铂多金属矿层中有机碳含量似乎与 ΣPGE 和 ΣPGE* 无直接关联，统计得出两者的相关系数分别为 $R^2=0.3815$、$R^2=0.094$；而实际上，因有机碳为残留的有机碳数量，反映了热演化过程之后所剩下的有机质含量。当盆地中的有机质经深成成岩作用到变质作用等热演化过程后，有机质经芳构化分解缩聚形成主体为干酪根的残留有机质，矿层的形成所经受的热演化程度最高，消耗的有机质也最多，残留的最少量干酪根浓缩聚集了最大浓度的铂多金属元素，从而富集成矿；磷块岩、硅质岩、黑色页岩的形成所经受的热演化程度依次降低，相应的，各自所含干酪根聚集的铂多金属浓度亦依次降低。

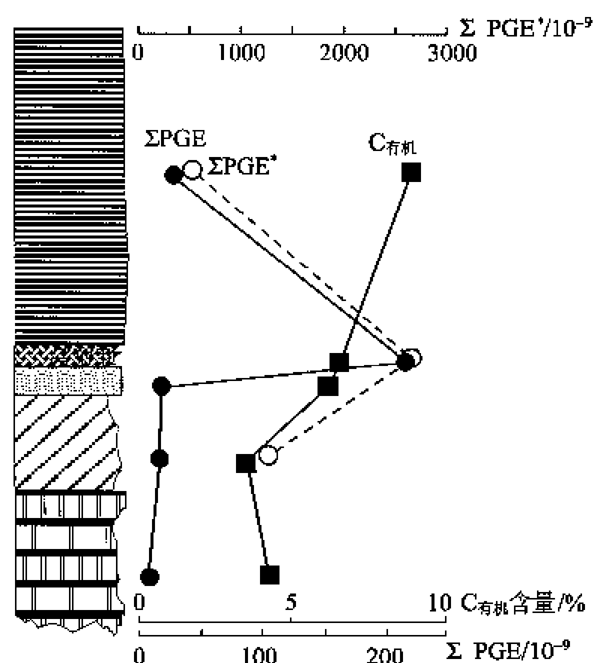


图 3–7　华南下寒武统黑色岩系各类岩石 ΣPGE、岩石中的干酪根 ΣPGE* 与 $C_{有机}$ 含量对比图

Fig. 3–7　The diagram of the TOC concentrations and the correspounding ΣPGE of the bulk rock and PGE* of the kerogen of the Lower Cambrian black rock series of South China

第四节 小 结

（1）铂多金属矿石及其围岩黑色页岩、磷块岩的有机碳（TOC）含量最高可达14.335%，指示有机质在成矿过程中起到重要作用。

（2）华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿石及其围岩黑色页岩、磷块岩的可溶有机质总体反映出高饱和烃、非烃、低芳烃的族组分分布特点。

（3）可溶有机质中的正构烷烃都具有碳数范围集中于$C_{14}-C_{31}$，前单峰、主峰碳数高（C_{16}或C_{18}）和奇偶优势不明显的特点。

（4）无论是正构烷烃、类异戊二烯烃，还是甾烷、三环萜烷、藿烷、卡达烯等均指示物质来源于寒武纪海中的菌藻类生物的特点，沉积环境为还原环境，沉积过程中经受热液作用。

（5）从成熟度参数指标和干酪根类型为Ⅳ型惰性组分都反映出有机质演化程度较高，但尚未达到异构化终点。有机质的演化程度和成岩的埋藏深度、热液作用有关，铂多金属矿石所受的热液作用最为强烈，磷块岩次之，黑色页岩最弱，出现了部分地层的有机质成熟度倒置现象。

（6）华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿石及其围岩中干酪根的碳同位素变化范围小，为-32.36‰~-26.52‰。表明有机质的来源较为一致，且沉积环境显示为有机质产率高的浅水环境。

（7）有机质对PGE有一定吸附聚集作用；PGE在溶液中可与有机酸等结合生成有机金属络合物迁移富集。

（8）铂多金属元素随着有机质在热演化过程中的消耗、缩聚，从而富集于干酪根（残余的有机质）中，铂多金属矿石的干酪根量最少，PGE等元素在其中配分却最高。

第四章 铂族元素（PGE）地球化学

铂族元素（PGE）是由具亲铁、亲硫性的 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 组成，它们具有特殊的化学元素，其性质相对惰性。一方面，在地质作用过程中，子体岩石中的铂族元素特征对母体具有较明显的继承性；另一方面，这 6 个元素的地球化学行为既有共性又有差异。正由于其对母体的继承性以及特殊共性和分馏效应，可作为有效的地球化学示踪剂之一（李胜荣，1994；李胜荣等，1994）。

Barnes 等（1985）提出基于 PGE 各元素间的相互关系和分馏效应，它们可以被分为两组：Ir 组（IPGE），包括 Ru、Os、Ir；Pd 组（PPGE），包括 Rh、Pt、Pd。与稀土元素被分成轻稀土（LREE）和重稀土（HREE）稍有不同的是，Ru 属于小密度的 PGE，和大密度的 Os、Ir 放在了一组；而 Pt 属于大密度的 PGE，和小密度的 Rh、Pd 并为一组。虽然 Au、Ag 不属于铂族元素，但作为贵金属往往将它们放在 PGE 里一起讨论（储雪蕾等，2001）。

本次研究中，分别采用了河南郑州岩矿分析测试中心的铂多金属分析方法（DHS－ZY－3）和中国科学院贵阳地球化学研究所的同位素稀释－等离子体质谱法（ID－ICP－MS）等方法对黑色岩系中各岩石类型的 PGE、Au、Ag 及其中干酪根的 PGE（不含 Os）、Au，以及从矿石分选出来的黄铁矿的 PGE（不含 Os）、Au 的含量进行分析，并对三者的 PGE 组合特征进行了对比研究。

第一节 PGE、Au、Ag 含量

一、岩石中 PGE、Au、Ag 含量分析

1. 样品和分析方法

1）样品

研究样品均采自遵义新土沟、黄家湾和湖南大坪、柑子坪、后坪黑色岩系铂多金属矿床，岩石类型有铂多金属矿层、黑色页岩、磷块岩。

2）测试流程

（1）Pt、Pd、Au 采用湿法分解，活性炭等富集，光谱测定：样品用盐酸－过氧化氢溶样，活性炭－树脂组合工艺富集，富集物灰化后加入光谱缓冲剂，用光栅光谱仪摄谱，相板用光谱超痕量分析相板测量系统测定，方法检出限为 Pt 0.2×10^{-9}，Pd 0.1×10^{-9}，Au0.1×10^{-9}。

（2）Os、Ru 采用碱熔分解，蒸馏分离，催化光度法测定：锇钌分析样用过氧化钠熔

融法分解，硫酸酸化，以溴酸钠－重铬酸钾－氯化钠作氧化剂，乙醇－硫酸为分离剂，蒸馏法分离锇钌，利用锇钌对铈（IV）－砷（III）体系，催化分光光度法测定。两个元素的方法检出限均为 0.02×10^{-9}。

（3）Rh、Ir 用锍试金富集，催化分光光度法和催化极谱法测定：样品经小锍试金分离富集，试金扣置于蒸馏水中粉化，加入稀盐酸加热溶解，过滤除去铁和镍，待测铂族元素硫化物沉淀后用焦硫酸钠熔融法分解，用水提取并分成两份溶液，在硫酸－六次甲基四胺体系中，催化极谱法测铑，砷（III）－铈（IV）－Ag（I）体系中，催化分光光度法测铱。两元素的方法检出限均为 0.02×10^{-9}。

（4）Ag 用王水溶解，原子吸收法测定：王水溶解银后，溶液蒸至尽干，用盐酸赶硝酸，转化为盐酸介质，定溶后用 GGX－9 型原子吸收测定，检出限为 0.2×10^{-6}。

3）实验的可靠性验证

本测试采用国土资源部物化探研究所研制的 GPT 系列标样，其标准值和测试值列于表 4－1 中，从表中可知其实验测试值与标准值误差小于 3%。另外，在活性炭吸附过程中，加入了助吸剂，采用的是组合富集工艺，对铂钯的回收率可达 95% 以上。

2. 测定结果和讨论

1）PGE、Au、Ag 的元素丰度及配分模式

从测试结果（表 4－2）中可看出：①黑色岩系各岩类中以铂多金属矿层的 PGE 总量（ΣPGE）值最高，平均值为 212.76×10^{-9}，远大于黑色页岩、磷块岩、硅质岩、碳酸盐岩的 23.33×10^{-9}、11.88×10^{-9}、16.5×10^{-9}、5.46×10^{-9}；Ir、Ru 在 PGE 的 6 元素中相对亏损，Os、Rh、Pt、Pd 相对富集。Au、Ag 在黑色岩系各岩类中亦相对富集，一般 Ag > Au；②矿层中各 PGE 元素的含量均为最高，各元素含量均远大于地壳丰度和原始地幔值；Ru 含量为 $4.19\times10^{-9}\sim13.91\times10^{-9}$，平均值为 9.99×10^{-9}。Ru 虽表现为相对亏损，但含量仍为其地壳丰度（1.0×10^{-9}）的 9.99 倍，其原始地幔值（5×10^{-9}）的近 2 倍。Os 在矿层中超常富集，为 $65.3\times10^{-9}\sim184.4\times10^{-9}$，平均值为 144.78×10^{-9}；③Au在矿层中相对 PGE 更为富集，为 $32.83\times10^{-9}\sim302.07\times10^{-9}$，平均值为 178.64×10^{-9}，大于其 C1 球粒陨石值（140×10^{-9}）。Murowchick 等（1994）亦提出 Au 在华南寒武系底部及世界其他黑色页岩中相对比较富集，其含量大于 5×10^{-9}。Ag 在铂多金属矿石中最为富集，其含量平均值高达 60.37×10^{-6}，为地壳丰度的 1160.96 倍。所测各元素含量排序为 Ag > Au > Os > Pt > Pd > Rh > Ru > Ir（图 4－1A），其原始地幔标准化 PGE 配分曲线图基本一致，均显示为 Os－Rh－Pd－Pt 富集的"W"型，与李胜荣等（2000）、张光弟等（2001）的测试结果基本相似。

表 4－1　全岩 PGE 分析标样测试结果

Table 4－1　The result of PGE standard of bulk composition

标样	GPt－1	GPt－2	GPt－3	GPt－4	GPt－6	CPt－7	GSS－5
w（Os）/10^{-9}	－	0.07	－	2.41	14.62	－	－
标准值	－	0.06	－	2.4	15.6	－	－
w（Ru）/10^{-9}	－	0.094	－	2.61	14.68	0.66	－
标准值	－	0.1	－	2.5	13	0.66	－

续表

标样	GPt - 1	GPt - 2	GPt - 3	GPt - 4	GPt - 6	GPt - 7	GSS - 5
w (Rh) $/10^{-9}$	-	-	1.32	-	18.7	-	-
标准值	-	-	1.3	-	22	-	-
w (Ir) $/10^{-9}$	-	-	4.2	-	24.09	-	-
标准值	-	-	4.3	-	28	-	-
w (Pt) $/10^{-9}$	0.26	1.46	-	47.93	412.2	230.065	-
标准值	0.26	1.6	-	58	440	249	-
w (Au) $/10^{-9}$	0.94	10.44	-	5.31	45.3	25.305	-
标准值	0.9	10	-	4.3	45	24.65	-
w (Pd) $/10^{-9}$	0.24	2.24	-	65.41	508.36	286.885	-
标准值	0.26	2.3	-	60	568	314	-
w (Ag) $/10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	4.5
标准值	-	-	-	-	-	-	4.4

注：“-”表示未测。

华南黑色岩系中其他岩类 PGE 元素含量远低于铂多金属矿石的 PGE 含量（表4-2），黑色页岩中 Os、Pt、Pd、Au、Ag 相对富集，其中以 Ag 值为最。所测各元素含量的平均值排序为 Ag > Pd > Au > Os > Pt > Ru > Rh > Ir（图4-1B）；磷块岩中除 Os、Pd 稍高于其地壳丰度值外，其他各元素含量均低于其地壳丰度值，表现为强烈亏损，所测元素含量的平均值排序为 Ag > Os > Pd > Pt > Ir > Au > Rh > Ru（图4-1C）；硅质岩中除 Ag、Pd 稍大于其地壳丰度值外，其他各元素含量均表现为亏损。所测元素含量平均值为 Ag > Rh > Pd > Os > Pt > Ir > Au > Ru（图4-1D）；碳酸盐岩中各元素含量均远低于其地壳丰度值，其含量平均值排序为 Pd > Ag > Os > Pt > Au > Ru（图4-1D）。以上四者的原始地幔标准化 PGE 配分曲线分布基本一致，均显示为 Os - Rh - Pd - Pt 富集的“W”型。

从图4-1中可看出，黑色岩系各岩类的 PGE 配分模式显现出较为一致的复杂 Os - Rh - Pt - Pd 富集的“W”型配分曲线，表明黑色岩系 PGE 的来源基本一致，且它们的 IPGE 相对于 PPGE 发生了显著的分异；PGE 配分曲线与原始地幔的 Ru - Pt 富集型 PGE 配分曲线相差甚远，说明华南黑色岩系 PGE 可能非原始地幔和球粒陨石来源。

Rh 在各类岩石中均超常富集，具体原因尚在研究之中，可能和黑色岩系中富含的有机质有关。铂多金属矿石和黑色页岩的 PGE 配分模式较为接近，IPGE（主要是 Os）在铂多金属矿石中超常富集（表4-2），可能是继承了源岩的 PGE 富集特性；Au 在铂多金属

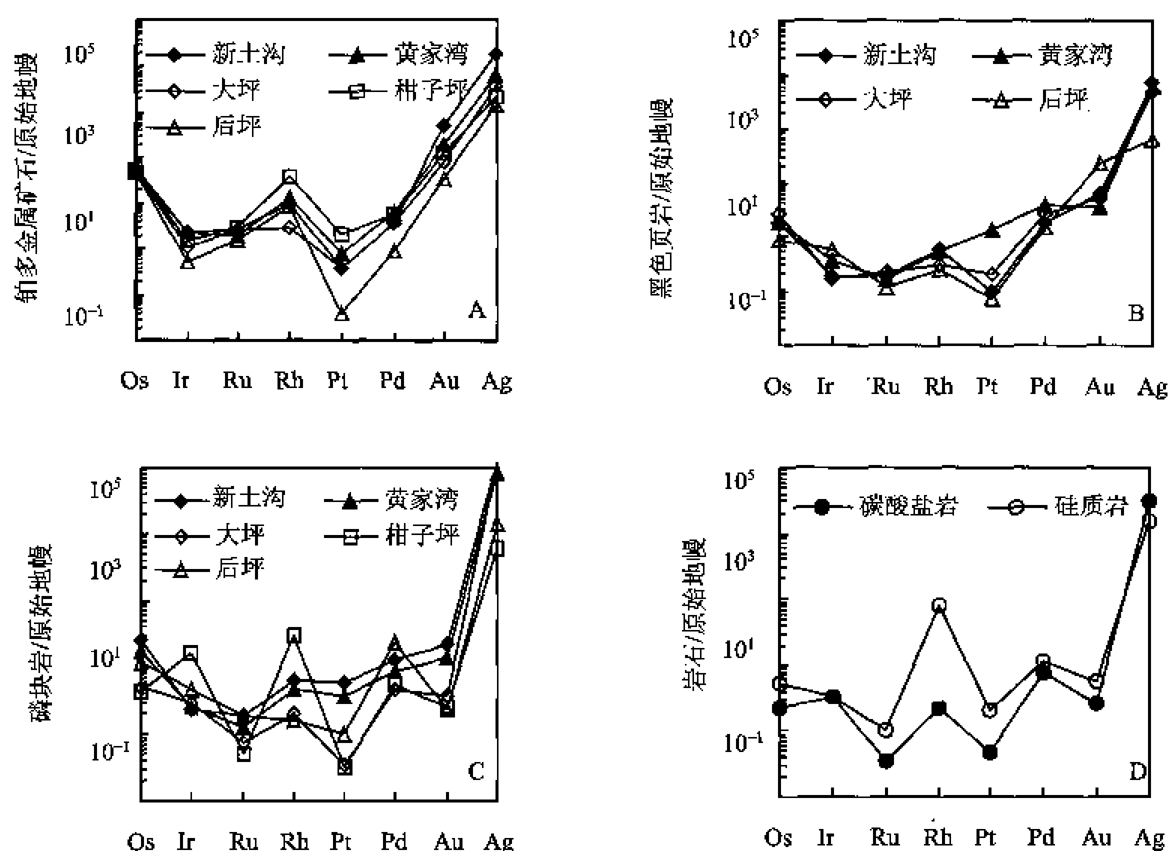


图4-1 华南下寒武统黑色岩系各岩类PGE、Au、Ag的原始地幔标准化配分模式图

Fig. 4-1 The primitive mantle normalized pattern of PGE, Au and Ag of the Lower Cambrian black rock series of South China

矿中最为富集，可能和热液作用提高了Au活性相关（Barnes S J, et al., 1985；李胜荣等，1994；储雪蕾等，2001）。磷块岩、碳酸盐岩、硅质岩的PGE配分曲线相近，Au、Pt在这三者中均显示亏损，这可能和这几类岩石所受的热液蚀变有关。Barnes等（1985）研究得出，碳酸盐蚀变作用会引起岩石中Pt、Au的亏损。

2）PGE特征参数

（1）Os/Ir、（Pt+Pd）/（Os+Ir+Ru+Rh）

Ir、Ru为华南黑色岩系中相对匮乏的成分，Ir的含量低，为$0.40\times10^{-9}\sim11.89\times10^{-9}$，并非正异常。从元素的相关比值来看，Os/Ir在太阳系为1.1，铁陨石为0.84，球粒陨石为2.25，碳质球粒陨石为1.07。铂多金属矿石Os/Ir比值为7.66~183.64，平均值为46.08。这个比值大大超过了地外物质的相应比值，说明与地外物质根本不具可比性。铂多金属矿石的（Pt+Pd）/（Os+Ir+Ru+Rh）=0.02~1.87，均值为0.31。其中风化矿石的比值较高，可能是后期风化作用使岩石中Pt、Pd更加富集所致。黑色页岩、磷块岩、碳酸盐岩、硅质岩中PGE的（Pt+Pd）/（Os+Ir+Ru+Rh）均值分别为1.64、0.72、1.51、0.58，除黑色页岩外，其他岩类的相关比值均小于原始地幔和C1球粒陨石值的比值（0.87、0.88）。

（2）Pt/Ir、Pt/Ru、Pd/Pt

铂多金属矿石的Pt/Ir、Pt/Ru、Pd/Pt比值的均值分别为4.60、3.47、6.07，大于对

应的原始地幔值（1.21、1.44、0.55）和C1球粒陨石值（1.22、1.42、0.54）。其中有两个矿石样的Pt/Ru比值相对较高，分别为3.59、27.62，Pd/Pt比值 <0.5，分别为0.24、0.38。从以上数据来看，矿石PGE和原始地幔、球粒陨石的特征参数均表现出明显的差异；黑色页岩的Pt/Ir、Pt/Ru、Pd/Pt比值的均值分别为13.76、5.01、11.85；磷块岩的对应均值分别为3.55、3.06、3.85；碳酸盐岩的对应均值分别为4.43、1.86、9.28；硅质岩的对应均值为4.33、2.74、3.19，与原始地幔值、C1球粒陨石相应值亦不甚相符。黑色岩系各岩类PGE的特征参数与球粒陨石、地幔值不符，说明其PGE来源可能不是原始地幔或C1球粒陨石。此外，Pd/Ir值最能验证PGE的分馏效应，以上数据说明，除黑色页岩的Pd/Ir值大于10，属中等分馏以外，黑色岩系其他各岩类的对应比值均较小，分馏不明显。

（3）Au/Pt、Pt/Pd

Mao等（2002）提出，华南下寒武统黑色岩系为正常海水沉积成因，海水为超常富集的PGE、Ni、Mo等元素的主要物源。他们认为硫化物层的Au/Pt比值约为1，接近海水相关比值（0.8）。本次研究的铂多金属矿石的Au/Pt比值为0.78~373.35，平均值为82.35；黑色页岩的相关比值为0.21~43.64，平均值为9.59；磷块岩的相关比值为0.32~1.58，平均值为0.99；碳酸盐岩的相关比值为0.71~0.96，平均值为0.84；硅质岩的相关比值为0.67。前两者的Au/Pt比值远远大于海水，而后三者的比值较为接近，表明海水可能提供了相当部分的物源。Mao等（2002）还提出硫化物的Pt/Pd值亦约为1，接近海水对应比值（0.8）。本项研究的大部分岩样的Pt/Pd值均低于0.8，个别岩样大于或接近0.8。

3）元素相关性分析

元素的地球化学性质决定着元素的相关性，球粒陨石的Pt-Au呈正相关（刘英俊等，1984、1987），与铂多金属矿石、黑色页岩、磷块岩中二者无相关性的关系相悖（如图4-2A），再次辅证了球粒陨石并非黑色岩系各类岩石的PGE物源。铁陨石中Ir-Os、Ru-Ir和Pt-Ru呈正相关（刘英俊等，1984、1987），从图4-2、图4-3、图4-4的A、D、G可看出，华南黑色岩系岩石的相关元素对均无相关性。富镍铁陨石中Au与PGE各元素间有较强的相关性。如，Au-Pd、Os-Ru正相关，Au与Os、Ir、Pt、Ru为负相关。从图4-2J、K、L、M、N可看出，华南黑色岩系铂多金属矿石中，除了Os-Ru表现为正相关，其统计结果显示$R^2=0.6012$（铂多金属矿层）、$R^2=0.8688$（黑色页岩）、$R^2=0.8675$（磷块岩）外，其余各元素对均无相关性。因此，可以排除铂多金属矿石的地外物源的可能性。

结合华南各岩石类型PGE、Au、Ag的元素相关性图解（图4-2、4-3、4-4）可知，各类岩石的IPGE各元素之间、PPGE各元素之间及IPGE和PPGE各元素之间一般不存在相关性，除极个别的元素对出现正相关性，如矿层、黑色页岩及磷块岩中的Ru-Os元素对（图4-2B、图4-3B、图4-4B）、黑色页岩中的Pd-Pt元素对（图4-3O）及磷块岩中的Au-Ru元素对（图4-4L）。以上现象均说明，华南黑色岩系的PGE经过了相当复杂的演化过程。

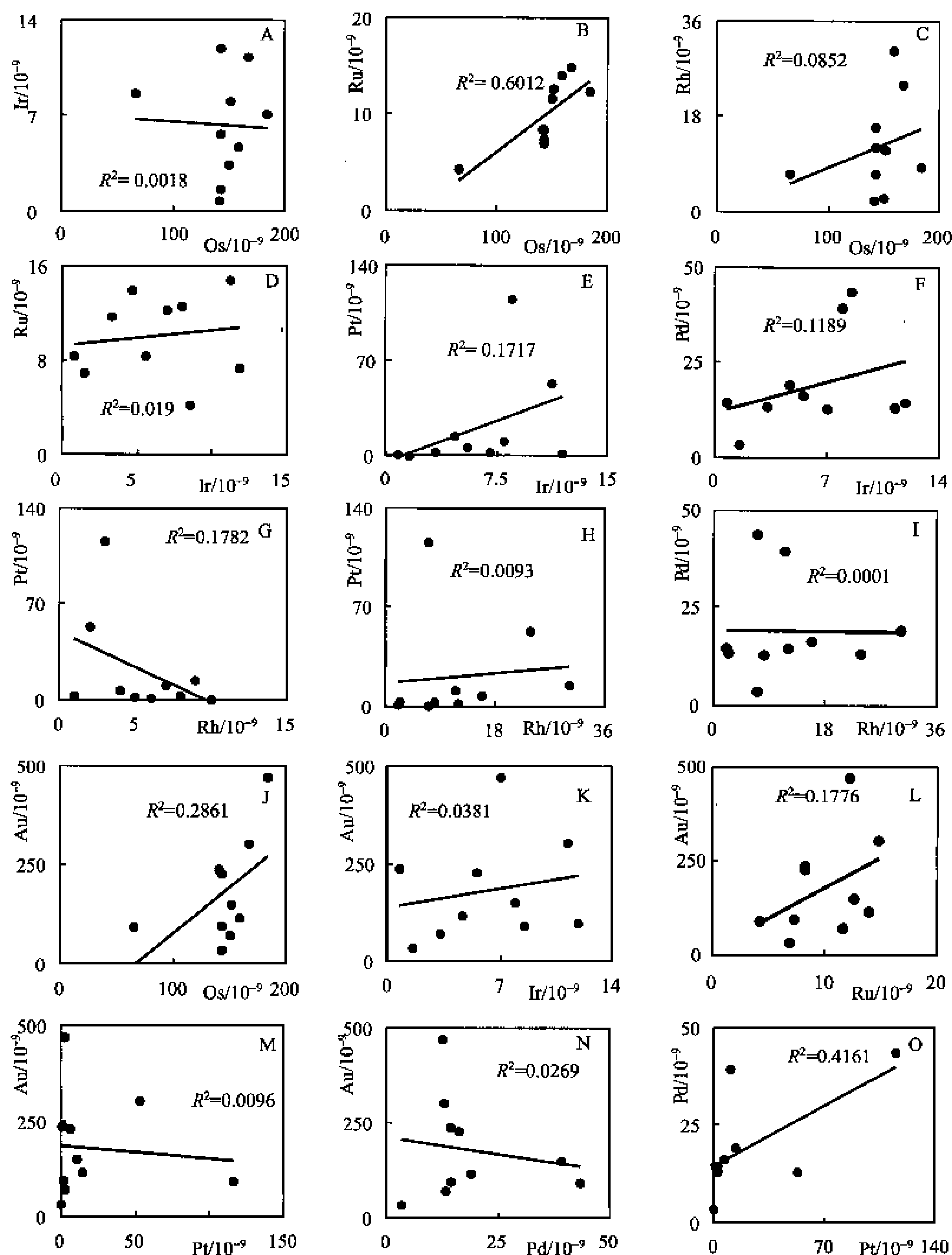


图 4－2　华南黑色岩系铂多金属矿石的中 PGE、Au 的元素相关性图解

Fig. 4－2　The correlation diagram of PGE and Au of PGE polymetallic deposits of the Lower Cambrian black rock series of South China

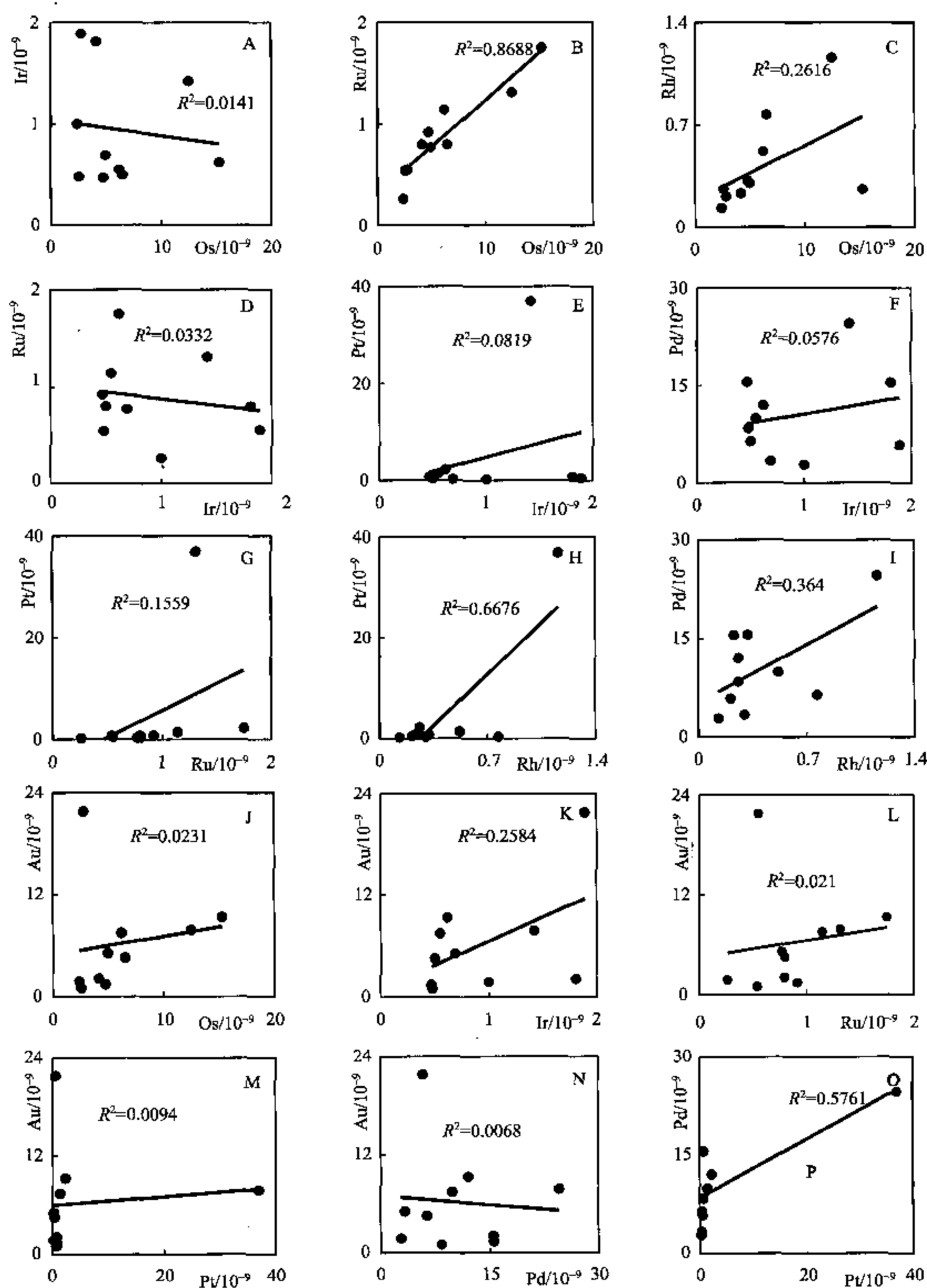


图 4－3　华南黑色岩系黑色页岩的 PGE、Au 的元素相关性图解

Fig. 4－3　The correlation diagram of PGE and Au of the Lower Cambrian black shale of South China

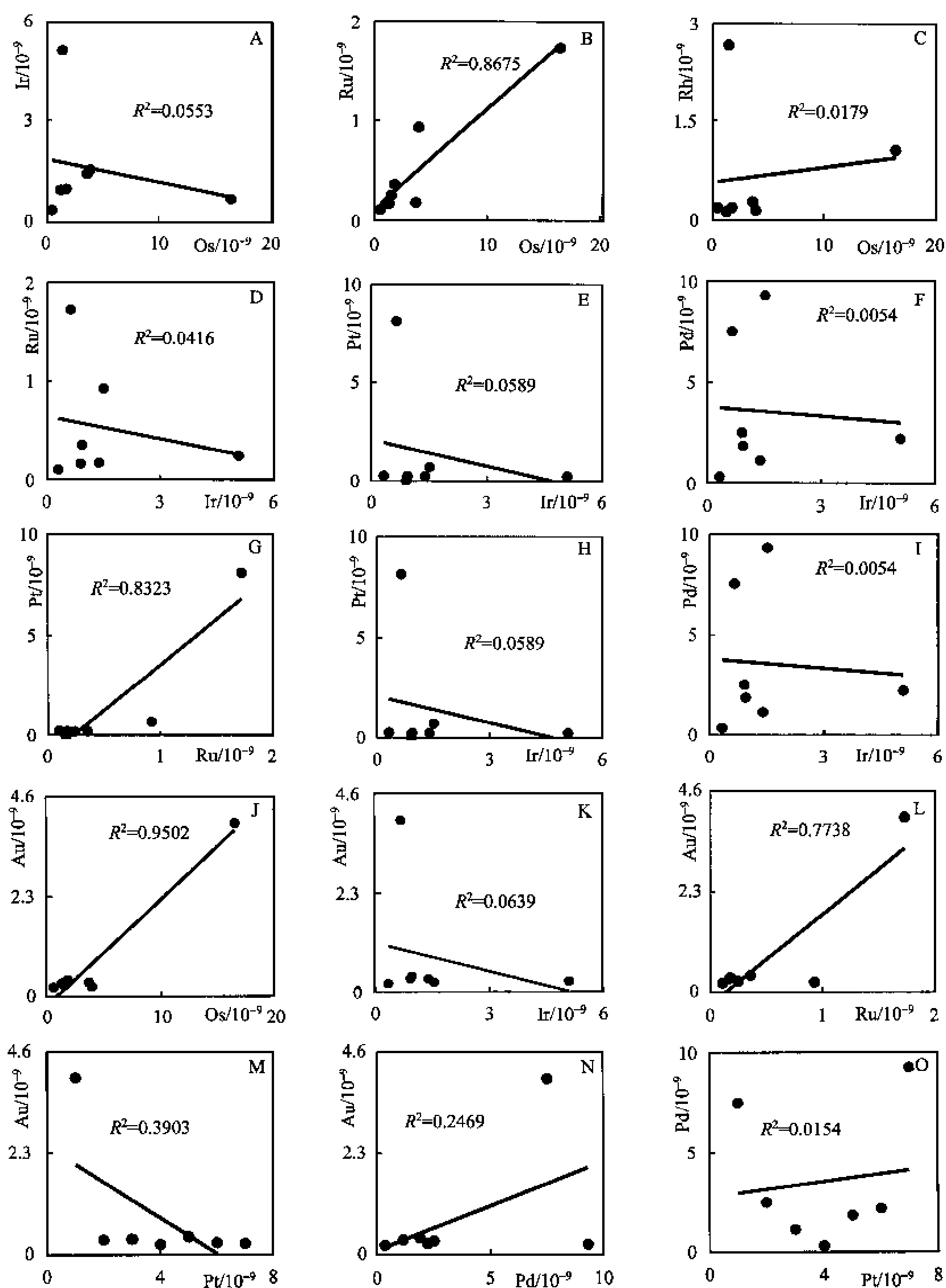


图 4－4　华南黑色岩系磷块岩的 PGE、Au 的元素相关性图解

Fig. 4－4　The correlation diagram of PGE and Au of the Lower Cambrian phosphorite of South China

表 4-2 华南下寒武统黑色岩系中各类岩石的 PGE、Au 和 Ag 含量($\times 10^{-9}$)及其相关参数

Table 4-2 Corresponding parameters and compositions of PGE, Au and Ag ($\times 10^{-9}$) of the Lower Cambrian black shale of South China

岩石类型	产地	样品编号	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	Ag	ΣPGE	ΣPGE*	Pt+Pd/□	Pd/Ir	Pd/Pt	Pt/Ru	Au/Pt	Ag/Au
矿石	新上沟	200201	184.4	7.05	12.22	8.13	2.43	12.7	470	136	226.93	42.53	0.07	1.8	5.23	0.2	193.42	289.36
	新上沟	200208	167.3	11.25	14.78	23.77	53.13	12.99	302.07	164	283.22	115.92	0.3	1.15	0.24	3.59	5.69	542.92
	新土沟	200209	65.3	8.53	4.19	7.05	115.73	43.46	90.1	49.2	244.26	178.96	1.87	5.09	0.38	27.62	0.78	546.06
	黄家湾	200216	143.1	5.55	8.24	15.84	6.85	16.17	226.54	55.2	195.75	52.65	0.13	2.91	2.36	0.83	33.07	243.67
	黄家湾	200222	143.1	11.89	7.29	12.06	2.14	14.37	94.9	52	190.85	47.75	0.09	1.21	6.71	0.29	44.35	547.95
	黄家湾	200226	141.4	0.77	8.24	2.06	0.63	14.4	235.21	52	167.5	26.1	0.1	18.7	22.86	0.08	373.35	221.08
	黄家湾	200227	151.3	7.98	12.58	11.5	10.58	39.23	148.62	40.2	233.17	81.87	0.27	4.92	3.71	0.84	14.05	270.49
	大坪	200240	150.1	3.3	11.61	2.4	2.44	13.24	71.01	27.8	183.09	32.99	0.09	4.01	5.43	0.21	29.1	391.49
	柑子坪	200245	158.7	4.68	13.91	30.23	14.19	18.95	115.11	16.5	240.66	81.96	0.16	4.05	1.34	1.02	8.11	143.34
	后坪	200249	143.1	1.55	6.85	7.05	0.27	3.35	32.83	10.8	162.17	19.07	0.02	2.16	12.41	0.04	121.59	328.97
黑色页岩	新上沟	200203	6.5	0.5	0.8	0.77	0.4	6.4	4.54	6.8	15.37	8.87	0.79	12.8	16	0.5	11.35	1497.8
	新土沟	200204	4.97	0.69	0.77	0.3	0.3	3.36	5.07	3.2	10.39	5.42	0.54	4.87	11.2	0.39	16.9	631.16
	新土沟	200207	6.2	0.55	1.14	0.52	1.4	9.93	7.46	7.8	19.74	13.54	1.35	18.05	7.09	1.23	5.33	1045.58
	黄家湾	200219	2.39	1	0.26	0.13	0.22	2.81	1.78	2	6.81	4.42	0.8	2.81	12.77	0.85	8.09	1123.6
	黄家湾	200220	4.77	0.47	0.92	0.32	0.75	15.57	1.42	3	22.8	18.03	2.52	33.13	20.76	0.82	1.89	2112.68
	黄家湾	200221	4.17	1.81	0.8	0.23	0.74	15.5	2.13	5.8	23.25	19.08	2.32	8.56	20.95	0.93	2.88	2723
	黄家湾	200215	12.47	1.42	1.31	1.16	37.02	24.62	7.8	9.2	78	65.53	3.77	17.34	0.67	28.26	0.21	1179.49
	大坪	200238	2.57	0.48	0.54	0.26	0.7	8.41	1	2	12.96	10.39	2.37	17.52	12.01	1.3	1.43	2000
	大坪	200239	15.27	0.62	1.75	0.26	2.24	12.02	9.31	6.2	32.16	16.89	0.8	19.39	5.37	1.28	4.16	665.95
	后坪	200252	2.8	1.89	0.55	0.21	0.5	5.84	21.82	0.5	11.79	8.99	1.16	3.09	11.68	0.91	43.64	22.91

续表

岩石类型	产地	样品编号	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	Ag	ΣPGE	ΣPGE*	Pt + Pd/□	Pd/Ir	Pd/Pt	Pt/Ru	Au/Pt	Ag/Au
磷块岩	新土沟	200202	16.47	0.65	1.73	1.05	8.11	7.53	3.99	14.8	35.54	19.07	0.79	11.58	0.93	4.69	0.49	3709.27
	新七沟	200205	1.3	0.91	0.17	0.12	0.25	2.53	0.31	5	5.03	3.73	1.01	2.78	10.12	1.47	1.24	16129.03
	黄家湾	200217	3.67	1.4	0.18	0.27	0.24	1.16	0.33	2	6.92	3.25	0.25	0.83	4.83	1.33	1.38	6060.61
	黄家湾	200223	0.537	0.32	0.11	0.18	0.26	0.35	0.21	1.5	1.757	1.22	0.53	1.09	1.35	2.36	0.81	7142.86
	大坪	200241	1.8	0.94	0.36	0.18	0.24	1.89	0.38	9	5.41	3.61	0.65	2.01	7.88	0.67	1.58	23684.21
	柑子坪	200248	1.5	5.09	0.25	2.66	0.23	2.24	0.25	0.5	11.97	10.47	0.26	0.44	9.74	0.92	1.09	2000
	后坪	200251	3.94	1.52	0.93	0.14	0.71	9.32	0.23	1.2	16.56	12.62	1.54	6.13	13.13	0.76	0.32	5217.39
碳酸盐岩	黄家湾	200218	0.987	0.4	0.18	0.3	0.25	2.86	0.24	2	4.977	3.99	1.67	7.15	11.44	1.39	0.96	8333.33
	黄家湾	200224	0.49	1.74	0.18	0.12	0.42	2.99	0.3	2.8	5.94	5.45	1.35	1.72	7.12	2.33	0.71	9333.33
硅质岩	后坪	200250	1.77	1.07	0.53	7.05	1.45	4.63	0.57	1.2	16.5	14.73	0.58	4.33	3.19	2.74	0.39	2105.26
地壳丰度值			0.05	0.05	0.1	0.06	1.81	1.74	1.21	0.052	3.81	3.76	13.65	34.8	0.96	18.1	0.67	42.98
原始地幔值			3.4	3.2	5	0.9	7.1	3.9	1	0.008	23.5	20.1	0.88	1.22	0.55	1.42	0.14	8
C1 球粒陨石值			490	455	710	130	1010	550	140	0.2	3345	2855	0.87	1.21	0.54	1.42	0.14	1.43

注:原始地幔值和 C1 球粒陨石值引自文献 McDonough W F, Sun S S, 1995;地壳丰度值为大陆地壳整体的元素丰度值(韩吟文等,2003);(Pt + Pd)/□为(Pt + Pd)/(Os + Ir + Ru + Rh);ΣPGE* 为(Ir + Ru + Rh + Pt + Pd)之和。

二、干酪根 PGE 和 Au 含量分析

前人研究结果得出，有机质对贵金属有一定的吸附作用（林丽，1994；胡凯等，1999），Mitkin 等（2000）对俄罗斯干谷和纳他卡含的黑色页岩矿石做了多种化学氧化分解对比研究，发现矿石经氧化分解后，其 PGE 含量损失非常大，他们认为，PGE 等贵金属可能以有机金属络合物的形式存在。在南非 Witwatersrand 含金砾岩中发现了明显大生物种群，金和干酪根密切共生（中国科学院矿床地球化学开放研究实验室，1997）。但到目前为止，尚未有人对干酪根中 PGE 进行系统分析。

1. 样品和分析方法

1）样　品

本研究采用的样品是从铂多金属矿石、黑色页岩、磷块岩中分离提纯的干酪根粉末。

2）PGE、Au 采用同位素稀释－等离子体质谱法（ID－ICP－MS）分析，其大致分析流程如下：

首先将 100mg 干酪根粉末样装入带有螺纹盖、特福隆内胆加不锈钢外套的封闭溶样装置中，随后再加 50ng 的 Pt 和 Pd、6ng 的 Ru 和 Ir 同位素稀释剂、0.2mL 的 HF（38%）和 5mL 的 HNO_3（68%）；加盖密封后放置于电烘箱中加热至 180℃并恒温 12h（炭质在封闭加热过程中被 HNO_3氧化）；待溶样装置冷却后将其打开放置于电热板上，将反应后的溶液低温蒸干；加入 5mL 0.5mol HCl，再度加盖封闭溶样装置，放回电烘箱中加热至 140℃并恒温 3h 以溶解残渣。待溶样装置冷却后，将溶液通过内含 1g P507 萃淋树脂和 2g Dowex 50 WX 8 阳离子交换树脂的混合离子交换柱，干扰元素如 Cu、Ni、Zr、Hf 和其他主量元素等保留于交换柱上，铂族元素（PGE）将通过交换柱。淋洗液用于 ICP－MS 测定，分析仪器为第二章所述的 ICP－MS 分析仪。Pt、Pd、Ru、Ir 用同位素稀释法测量，单同位素元素 Rh 用^{194}Pt 作内标计算得出，标样采用的是 CCRMP（Canadian Certified Reference Materials Project）的 UMT－1（镁铁质尾矿岩）、WPR－1（橄榄岩），此方法 PGE 回收率大于 95%。

3）实验的可靠性验证

①采用封闭溶样方法，样品分解过程中 PGE 没有损失，有机质全部分解。②采用 P507 萃淋树脂和 Dowex 50 WX 8 阳离子交换树脂离子交换柱分离干扰元素及基体元素，PGE 回收率大于 95%，测定过程没有干扰及基体效应（表 4－4）。③实验采用的标准溶液为 PGE 多元素标准溶液：An ICP multi－element standard solution，Pt、Pd、Rh、Ru、Ir 和 Au 均为 100 μg/mL（AccuStandard，USA），将此溶液稀释至 50ng/mL 用于测定。④实验平行样品 PGE 误差小于 6%，真实样品 PGE 加标回收率大于 93%（表 4－3、4－4）。

表 4－3　PGE 和 Au 标样分析结果

Table 4－3　The result of the PGE and Au standard

元素	UMT－1 推荐值/10^{-9}	UMT－1 测试值/10^{-9}	WPR－1 推荐值/10^{-9}	WPR－1 测试值/10^{-9}
Ru	10.9	11.13	22	24.85
Pd	106	118.42	235	263.10

续表

元素	UMT－1 推荐值/10^{-9}	UMT－1 测试值/10^{-9}	WPR－1 推荐值/10^{-9}	WPR－1 测试值/10^{-9}
Ir	8.8	9.54	13.5	14.98
Pt	128	129.41	285	276.69
Rh	9.5	9.24	13.4	12.45
Au	48	39.19	42	42.50

表4－4　离子交换柱分离效果

Table 4－4　The result of separation of the ion exchange

元素	加样量	测定值/ng	回收率/%
Ni	5 mg	440	0.009
Cu	5 mg	47	0.001
Zr	1 mg	22	0.002
Hf	1 mg	19	0.002
Ru	500 ng	480	96.0
Rh	500 ng	488	97.6
Pd	500 ng	490	98.0
Ir	500 ng	509	102
Pt	500 ng	512	102
Au	500 ng	515	103

表4－5　仪器检测限（ng·mL^{-1}），测定限（10σ）及空白值（10^{-9}）

Table 4－5　Instrumental detection limit（ng·mL^{-1}），determination limit（10σ） and blank level（10^{-9}）

元素	仪器检测限/（ng·mL^{-1}）	测定限/10σ	空白值/（10^{-9}）
Pt	0.003	0.04	0.01
Pd	0.01	0.08	0.02
Ru	0.002	0.02	0.02
Rh	0.0005	0.01	0.009
Ir	0.001	0.01	0.01
Au	0.008	0.05	0.02

2. 测定结果和讨论

1）PGE、Au含量与分布

干酪根中的PGE、Au分析在此类矿床的研究尚属首次，因测试方法的限制，未分析Os值。测定结果见表4－6和图4－5A、B，从中可知：①干酪根中超常富集PGE，其中以矿层干酪根的ΣPGE*最高，且湖南张家界铂多金属矿层干酪根的ΣPGE*含量较高于贵州遵义矿层。矿层干酪根的ΣPGE*为$241.95\times10^{-9}\sim2982.19\times10^{-9}$，平均值为947.15×

10^{-9}，为矿石全岩的 37.61 倍；其次则为磷块岩干酪根，其 ΣPGE* 平均值达 155.5×10^{-9}，为磷块岩全岩的 167.17 倍；黑色页岩干酪根的 ΣPGE* 最低，为 80.50×10^{-9}，为黑色页岩全岩的 32.98 倍；②Au 相对于 PGE 富集，从 Ir－Ru－Rh－Pt－Pd－Au 一致呈上升趋势，以 Au 为最（图 4－6A、B）。干酪根中 Au 含量为 $171.00\times10^{-9}\sim2904.31\times10^{-9}$，远大于原始地幔的 1.0×10^{-9} 和 C1 球粒陨石的 140×10^{-9}。Pt、Pd 的含量分别为 $65.00\times10^{-9}\sim2982.19\times10^{-9}$ 和 $358.54\times10^{-9}\sim2232.00\times10^{-9}$，均远高于原始地幔的 7.10×10^{-9} 和 3.90×10^{-9}，Pt 的平均值为 947.15×10^{-9}，接近 C1 球粒陨石的 Pt 值（1010×10^{-9}）；Pd 的平均值为 1544.37×10^{-9}，远大于 C1 球粒陨石的 Pd 值（550×10^{-9}）。

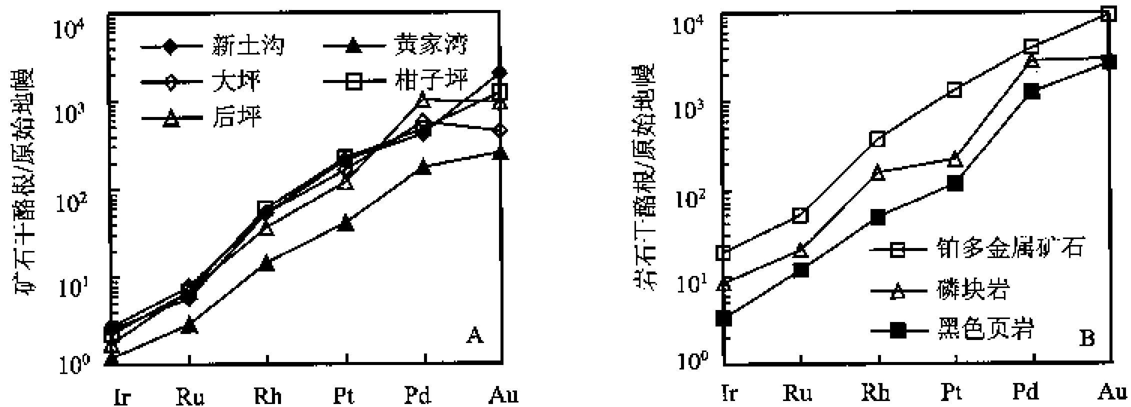


图 4－5　岩石干酪根的 PGE、Au 标准化配分模式图

Fig. 4－5　The primitive mantle normalized pattern of PGE and Au of Kerogen

在原始地幔值（McDonough W F, Sun S S, 1995）标准化图解（图 4－5）可见，黑色岩系中各岩样的 Ru、Ir 元素相对亏损，与 Murowchick 等（1994）、李胜荣等（2000）、毛景文等（2001）的研究结果基本吻合，其浓度克拉克值均为 1～2 个数量级；而 Rh、Pt、Pd、Au 相对富集，Rh、Pt、Pd、Au 的浓度克拉克值为 2～3 个数量级，且后两者的浓度克拉克值更高。Au 相对于 PGE 富集，从 Ir－Ru－Rh－Pt－Pd－Au 一致呈上升趋势，以 Au 为最（图 4－6A、B）。

虽然各岩类干酪根的 Ir、Ru、Rh（图 4－5）和相对 C1 球粒陨石（代表太阳系成分）均表现为亏损，但 Ir 平均值 6.15×10^{-9} 高于原始地幔的 3.20×10^{-9}，Ru 平均值为原始地幔值 5.00×10^{-9} 的 5 倍，Rh 平均值为 33.58×10^{-9}，亦远大于原始地幔值（0.9×10^{-9}）；黑色页岩干酪根的 Ir 值稍低于原始地幔值，而 Ru 值为原始地幔值的 1.20 倍，Rh 值为 4.30 倍；磷块岩干酪根的 Ir 值接近原始地幔值，Ru 值为原始地幔值的 1.5～2.66 倍，Rh 值为 15 倍。Rh、Pt、Pd 的富集与有机质有关，它们可能以卟啉化合物形式存在，或被吸附、螯合作用固定在有机质中（刘英俊等，1984、1987）。

2）PGE 特征参数及元素相关性

各岩类干酪根的 Pd/Ir 比值高，均大于 100，远大于原始地幔值和 C1 球粒陨石值（1.21、1.22）；各岩类干酪根的 Pd/Pt 比值为 0.72～7.33，亦大于原始地幔值（0.55）和 C1 球粒陨石值（0.50），指示干酪根中的 PGE 为非地幔和地外物质来源。

从矿石 PGE 各元素的相关性图解（图 4－7）可看出，IPGE 和 PPGE 之间存在一定的正相关性，如 Rh－Ru（$R^2=0.5705$）、Ru－Ir（$R^2=0.7314$）、Pt－Rh（$R^2=0.9358$）、

Au－Rh（R^2＝0.6648）、Au－Pt（R^2＝0.7553）。分析得悉，Rh、Pt、Au的关系密切，它们在干酪根中被吸附的富集机制可能非常相似。

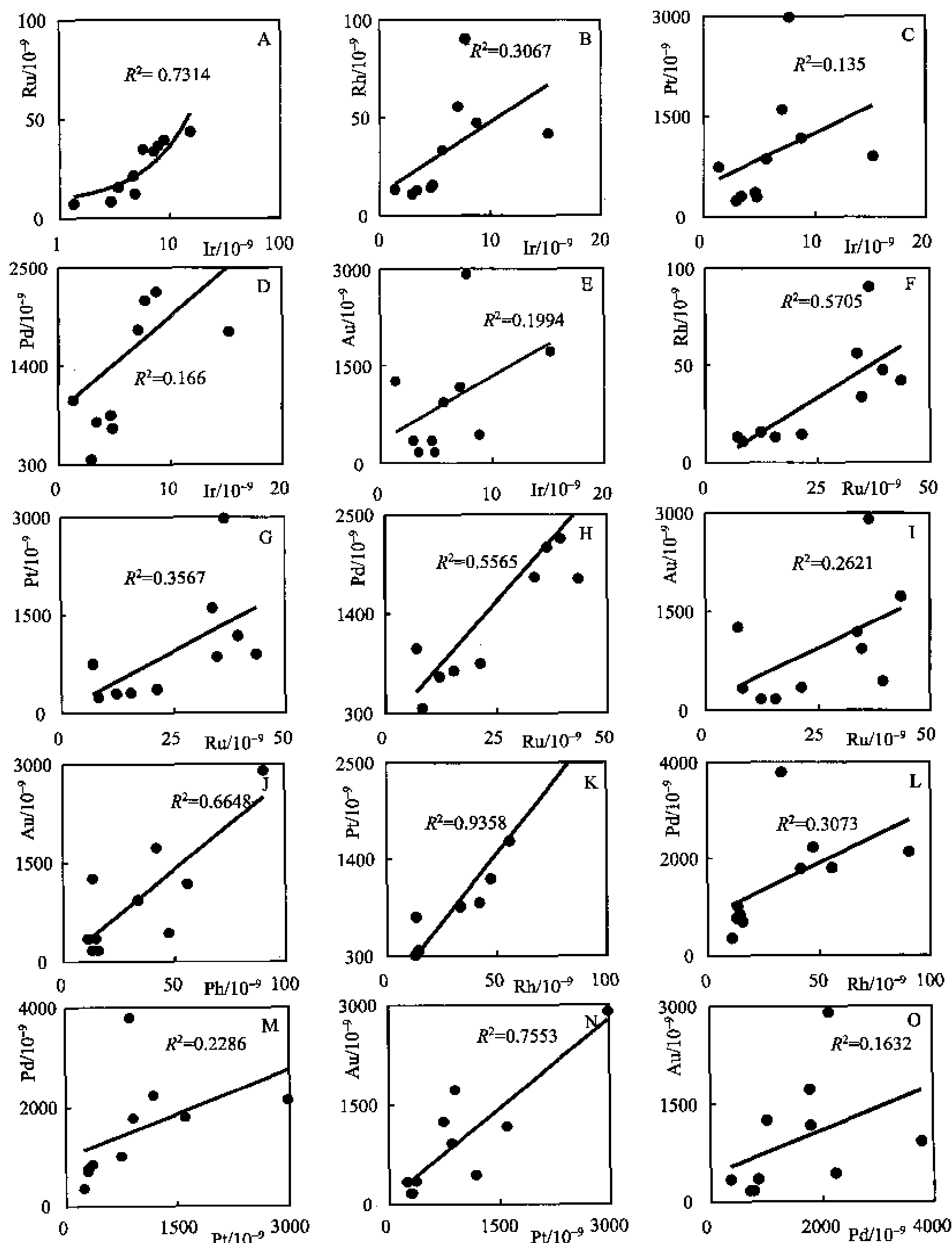


图4－6　矿石中干酪根PGE、Au的元素相关性图解

Fig. 4－6　The correlation diagram of PGE and Au of kerogen in PGE polymetallic ore

表 4－6　华南下寒武统黑色岩系中各岩类干酪根的 PGE 和 Au($\times 10^{-9}$) 含量及相关参数

Table 4－6　Corresponding parameters and compositions of PGE, and Au($\times 10^{-9}$) of kerogen in the Lower Cambrian black rock series of South China

岩石类型	产地	样号	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	ΣPGE*	(Pt + Pd)/(Rh + Pt + Pd)	Pd/Ir	Pt/Ir	Pd/Pt	Au/Ir	Au/Pt
矿石	新土沟	200201	15.22	43.60	41.90	899.00	1785.00	1725.00	2784.72	26.65	117.28	59.07	1.99	113.34	1.92
	新上沟	200208	7.74	36.46	90.40	2982.19	2133.82	2904.31	5250.61	38.01	275.66	385.26	0.72	375.20	0.97
	新上沟	200209	1.34	7.11	13.25	744.27	1017.15	1257.34	1783.12	81.17	757.12	554.00	1.37	935.90	1.69
	黄家湾	200216	2.91	8.29	10.87	241.95	358.54	341.92	622.56	27.21	123.38	83.26	1.48	117.66	1.41
	黄家湾	200222	3.37	15.50	12.90	309.00	772.00	171.00	1112.77	34.03	229.08	91.69	2.50	50.74	0.55
	黄家湾	200226	4.62	21.40	14.40	366.00	848.00	350.00	1254.42	30.03	183.55	79.22	2.32	75.76	0.96
	黄家湾	200227	4.78	12.30	15.60	294.00	704.00	172.00	1030.68	30.54	147.28	61.51	2.39	35.98	0.59
	大坪	200240	8.77	39.50	47.30	1175.00	2232.00	438.00	3502.57	35.65	254.50	133.98	1.90	49.94	0.37
	柑子坪	200245	7.10	33.73	55.80	1602.05	1803.18	1178.81	3501.86	35.24	254.10	225.75	1.13	166.11	0.74
	后坪	200249	5.63	34.80	33.40	858.00	3790.00	930.00	4721.83	62.96	673.18	152.40	4.42	165.19	1.08
黑色页岩	新土沟	200203	1.24	6.10	5.00	96.00	551.00	301.00	659.34	52.43	444.35	77.42	5.74	242.74	3.14
	新上沟	200204	0.94	6.00	3.70	65.00	394.00	228.00	469.64	43.14	419.15	69.15	6.06	242.55	3.51
磷块岩	新上沟	200202	2.18	7.50	15.00	167.00	1156.00	209.00	1347.68	53.61	530.28	76.61	6.92	95.87	1.25
	柑子坪	200248	3.29	13.30	13.50	144.00	1056.00	398.00	1230.09	39.88	320.97	43.77	7.33	120.97	2.76
单质硫			0.22	67.35	0.35	4.34	51.29	144.45	123.55	0.82	233.38	19.74	11.82	657.22	33.29
地壳丰度			0.05	1.00	0.06	1.81	1.74	1.21	4.66	3.20	34.80	36.20	0.96	24.20	0.67
原始地幔值			3.20	5.00	0.90	7.10	3.90	1.00	20.10	1.21	1.22	2.22	0.55	0.31	0.14
C1 球粒陨石值			455.00	710.00	130	1010.00	550.00	140	2855.00	1.20	1.21	2.22	0.54	0.31	0.14

注:原始地幔值和 C1 球粒陨石值均来自文献 McDonough W F, Sun S S, 1995;地壳丰度值为大陆地壳整体的元素丰度值(韩吟文等,2003)。

3）PGE、Au 的配分形式

由图4－6A、B 可见，铂多金属矿石和黑色页岩、磷块岩中干酪根 PGE 的原始地幔标准化配分模式基本一致，均为 Rh－Pd（Pt）富集型，表现为 IPGE 组和 PPGE 组的显著分异，富集 PPGE（主要为 Pt、Pd）而亏损 IPGE（主要为 Ir、Ru）。各矿区矿石干酪根的 PGE 配分模式基本一致，Au 的分布稍有分异，张家界矿区的 Au 相对于 Pd 亏损；黑色页岩、矿层和磷块岩干酪根的 PGE 配分曲线比较相似，磷块岩干酪根 Pt、Au 的含量较矿层的稍低（图4－5B）。铂多金属矿石和黑色页岩与磷块岩的 Pt、Au 的配分曲线分布差异可能缘于磷块岩的蚀变作用。

三、矿石黄铁矿中 PGE、Au 含量分析

如第一章所述，铂多金属矿石中含有30%左右的硫化物，PGE 的亲硫性决定了硫化物与 PGE 强烈相容，造成了 PGE 在硫化物中的显著富集。在干酪根的提纯实验过程中，收集到一些单质硫，经 ID－ICP－MS 分析得出其中亦含有较高的 PGE（123.55×10^{-9}）和 Au（144.45×10^{-9}）（表4－6），说明硫可吸附 PGE、Au。

1. 样品及分析方法

1）样品

本次研究所用矿石样品采自贵州遵义新土沟剖面和大元钼矿坑道、湖南张家界大坪、柑子坪和后坪等典型下寒武统黑色岩系铂多金属矿剖面。将矿石样品破碎至0.1～0.2mm 粒径，用磁选－重液分选，并经立体显微镜下精选分选出黄铁矿单矿物，再精磨至100 目。

2）同位素稀释－等离子体质谱法（ID－ICP－MS）测试流程

将0.5g 粉末岩样（100 目）加入180mL 带盖的特福隆杯（美国 Savillex 公司产）中，加入50ng Pt、Pd，6ngRu、Ir 稀释剂和5mL 王水，待分解完全后，再加入5mL 王水，加盖在150℃密闭溶解12h，使同位素达到充分平衡。开盖后将溶液蒸干，加入2mL HCl 将 HNO_3驱赶干净，再加入5mL HCl 和70mL 水溶解，用两次 Te 共沉淀方法富集 PGE。过滤，用王水溶解沉淀，将此溶液在0.5molHCl 介质中通过阳离子交换树脂和 P507 萃淋树脂的混合交换柱，以除去干扰元素 Cu、Ni、Zr、Hf。此溶液用 ICP－MS 法测定（稀释法计算 Ru、Rh、Pt、Pd 浓度，内标法计算 Rh、Au 浓度）。测试标样为 CCRMP 的 WPS－1（橄榄岩）和 WMS－1（黄铁矿），测试误差 <13%（表4－7）。

3）实验可靠性

①采用封闭溶样方法，黄铁矿样品用王水加盖密闭溶解了12h，保证完全分解样品；②Ru、Pd、Ir、Pt 用同位素稀释法，并且用离子交换法去掉了所有干扰元素（与干酪根中 PGE 测试方法类似）；③Rh 和 Au 用^{194}Pt作内标，因稀释剂（^{194}Pt）本身即铂族元素，可以扣除回收率的影响；④Rh、Au 的最后回收率都大于90%。

表 4-7 PGE 和 Au 的标样分析结果

Table 4-7 The result of PGE and Au standard

元素	WPR-1	WPR-1	WMS-1	WMS-1	WMS-1
	标准值/ (10^{-9})	测定值/ (10^{-9})	测定值/ (10^{-9})	测定值/ (10^{-9})	标准值/ (10^{-9})
Ru	22	24.84	105.75	107.61	99
Pd	235	260.75	1162.19	1235.23	1185
Ir	13.5	14.22	217.96	213.07	235
Pt	285	261.68	1732.06	1726.06	1741
Rh	13.4	11.85	234.25	251.73	225
Au	42	45.50	302.00	305.00	279

2. 测定结果和讨论

1）PGE、Au 的含量

表 4-8 显示，矿石中黄铁矿 PGE* 富集程度亦远远大于全岩，符合 PGE 特别富集于硫化物相的特征（Pattoul L et al.，1996）。黄铁矿的 PGE* 为 $486\times10^{-9}\sim1082\times10^{-9}$，为全岩的 11.43 倍。Ir、Ru 表现为相对亏损，Ir 值为 $3.12\times10^{-9}\sim4.08\times10^{-9}$，平均值为 3.64×10^{-9}，稍大于其原始地幔值（3.20×10^{-9}）；Ru 值为 $3.66\times10^{-9}\sim6.77\times10^{-9}$，平均值为 4.41×10^{-9}，稍低于其原始地幔值（5.0×10^{-9}）。Rh、Pt、Pd 含量分别为 $2.23\times10^{-9}\sim6.99\times10^{-9}$、$222\times10^{-9}\sim341.58\times10^{-9}$、$198.35\times10^{-9}\sim726.64\times10^{-9}$，在 PGE 配分曲线上虽表现为富集，但均低于其 C1 球粒陨石值（130×10^{-9}、1010×10^{-9}、550×10^{-9}），只有 Au 含量为 $215.76\times10^{-9}\sim715.09\times10^{-9}$，大于其 C1 球粒陨石值（$140\times10^{-9}$）。

2）PGE 特征参数及元素相关性

各矿石中黄铁矿的 Pd/Ir 比值为 $63.52\times10^{-9}\sim187.08\times10^{-9}$，远大于地壳丰度值（$14.8\times10^{-9}$）、原始地幔值（$1.22\times10^{-9}$）和球粒陨石值（$1.21\times10^{-9}$）；仅有 Pd/Pt 比值为 $0.70\times10^{-9}\sim2.22\times10^{-9}$，平均值为 1.72，稍接近原始地幔值（$1.82\times10^{-9}$）；各矿石中黄铁矿的（Pt + Pd）/（Ir + Ru + Rh）比值亦远大于其对应的地壳丰度值（2.3×10^{-9}）、原始地幔值（1.2×10^{-9}）、球粒陨石值（1.2×10^{-9}），指示矿石中黄铁矿的 PGE 亦非地幔和地外物质来源。

从 PGE 和 Au 各元素的相关性图解（图 4-7）中可得到，IPGE 和 PPGE 之间存在一定的正相关性，如 Rh - Ru（$R^2=0.596$）、Pt - Rh（$R^2=0.5338$）、Ru - Pt（$R^2=0.5079$）、Pd - Rh（$R^2=0.8354$）。从统计分析数据中可知，Rh、Pt、Pd 的关系比较密切，故在黄铁矿中 PPGE（Rh、Pt、Pd）三者的吸附富集机制可能亦相近。和 PPGE 相比，Au 的富集机制可能略有不同，形式可能更加多样化。

3）PGE、Au 的配分模式

从图 4-5 和图 4-8 可知，矿石中黄铁矿和矿石中干酪根的 PGE 配分曲线极其类似，均为 Rh-Pd（Pt）富集型，亦表现出 IPGE 和 PPGE 的显著分异，即富集 PPGE（Rh、Pt、

Pd）而亏损 IPGE（Ir、Ru），从元素相关性图解可知，PPGE 之间具有显著的正相关性，其富集机制类似。

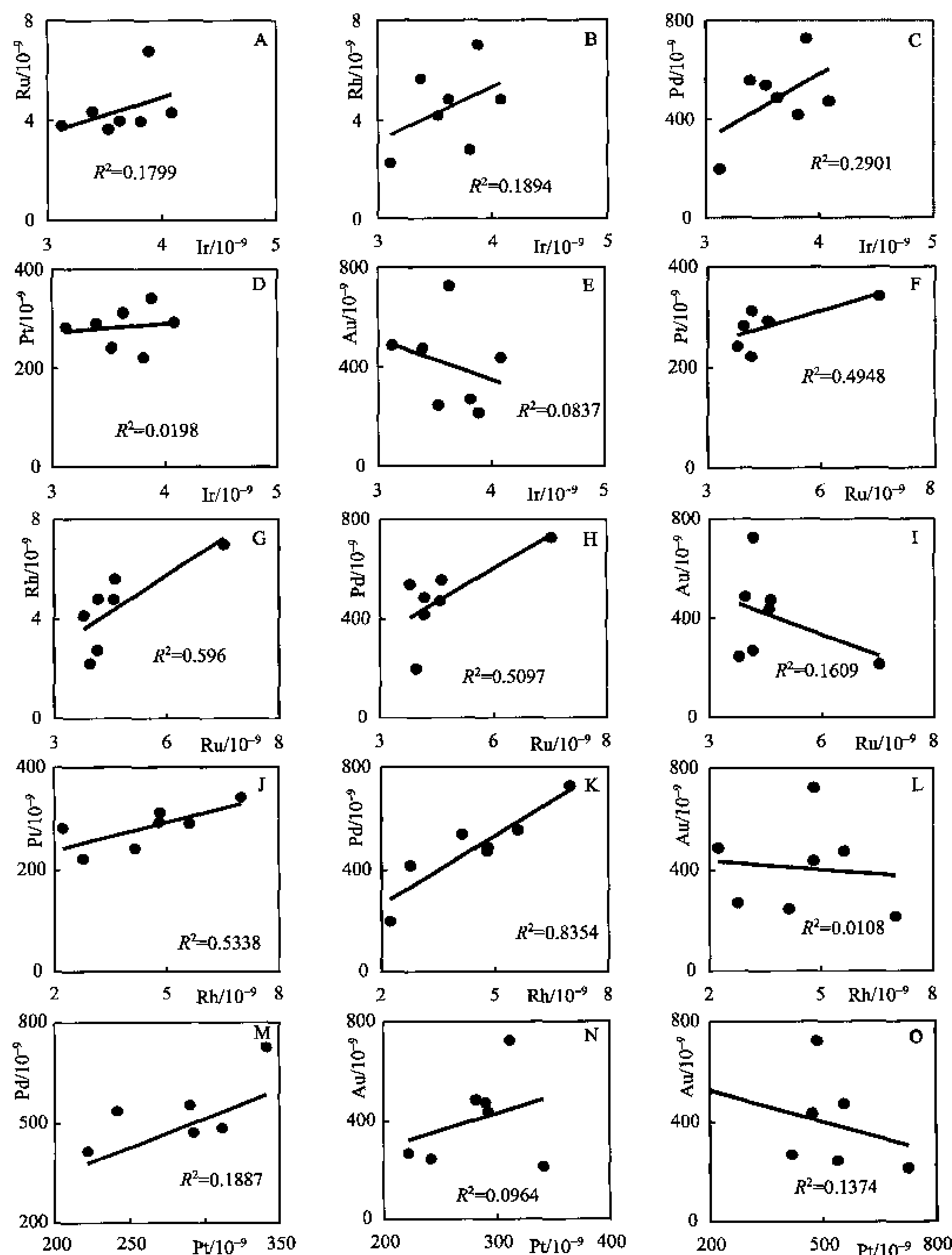


图 4－7　矿石黄铁矿的 PGE、Au 的元素相关性图解

Fig. 4－7　The correlation diagram of PGE and Au of pyrite in PGE polymetallic ore

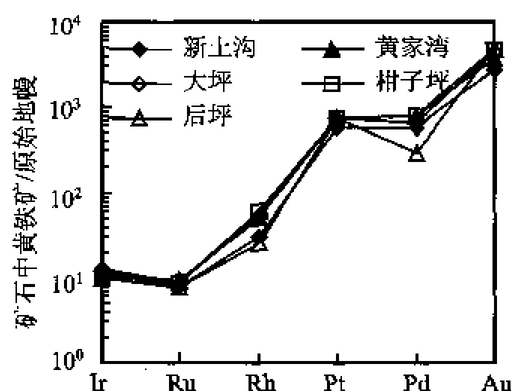


图4-8 矿石中黄铁矿的原始地幔标准化 PGE 配分模式图

Fig. 4-8 The primitive mantle normalized pattern of PGE of pyrite in PGE polymetallic ore

四、三者 PGE、Au、Ag 配分模式比较

1. 岩石及其干酪根的 PGE 配分模式

以新土沟矿区为例，对比研究了岩石及其干酪根 PGE、Au 的配分模式。图4-9 显示如下信息：①岩石 PGE 配分模式呈现出 Os-Rh-Pt-Pd 富集"W"型，干酪根 PGE 配分模式呈现出左倾的 Rh-Pt-Pd 富集型，相对于全岩来说，干酪根对 Pt 的吸附更强。②矿石的 PGE 含量要比磷块岩和黑色页岩高出 2 个数量级之多；磷块岩的 PGE 含量比黑色页岩高些，相对富集 PPGE（Rh、Pt、Pd）。③铂多金属矿石、黑色页岩和磷块岩的 Pt、Au 的配分曲线分布差异可能缘于磷块岩的蚀变作用。

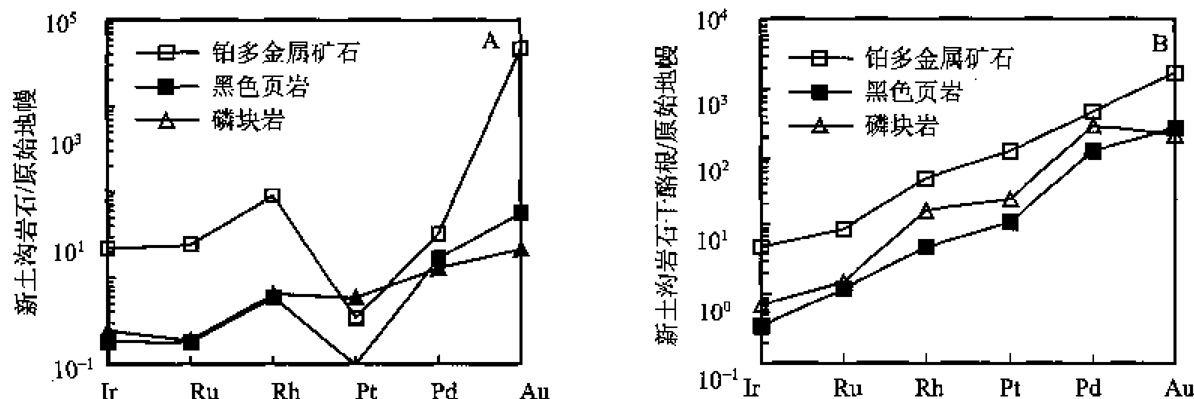


图4-9 新土沟岩石（A）及岩石中干酪根（B）PGE、Au、Ag 的原始地幔标准化配分模式图

Fig. 4-9 The primitive mantle normalized pattern of PGE, Au and Ag of black rock series (A) and the kerogen (B) in black rock series of Xintugou

2. 岩石、干酪根、黄铁矿中 PGE、Au 配分模式比较

从图4-10 中可看出，矿石、干酪根、黄铁矿中 PGE 的配分模式总体上符合 Rh-Pt-Pd 富集型，其中干酪根和黄铁矿中 PGE 的配分模式更为相似。相对而言，岩石中 Rh 稍稍富集，其原因尚在研究之中，Rh 的超常富集显得全岩中的 Pt、Pd 较为亏损；在干酪根中，Rh、Pt、Pd 均较为富集，缘于有机质对 PPGE 的强吸附特性（刘英俊等，1984、1987）；在黄铁矿中的 PGE 显示出 Pt、Pd 的超富集状态，反映二者的强亲硫特性。Au 在

三者中均比 PGE 更为富集，这和干酪根、黄铁矿对 Au 均具有很强的吸附性有关，相对而言，全岩的 Au 含量显得稍低。

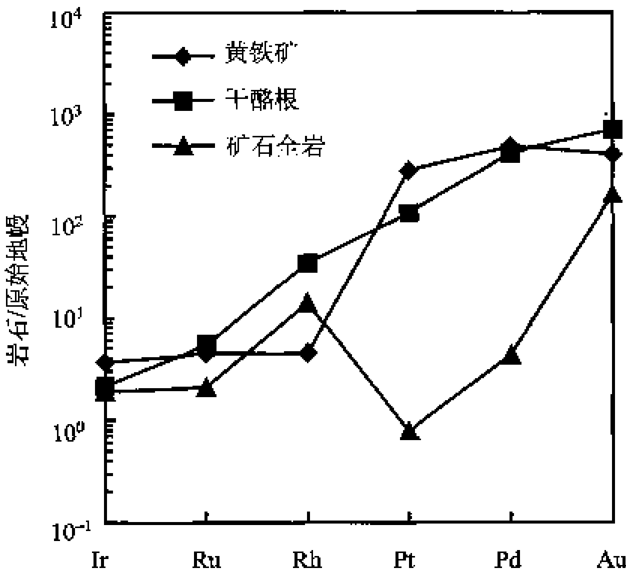


图4-10　矿石、矿石中的干酪根及黄铁矿 PGE、Au 的原始地幔标准化配分模式图

Fig. 4-10　The primitive mantle normalized pattern of PGE, Au of pyrite and kerogen in PGE polymetallic ore and of PGE polymetallic ore

第二节　PGE、Au 的来源探讨

前人的研究提出了 3 种 PGE 来源，分别为地外物质（Fan D L et al.，1983）、汲取了深源镁铁质超基性岩物质的海底喷流热液（张光弟等，2001；Coveney R M Jr，Chen N S，1991；李胜荣，1994；Murowchick J B，et al.，1994；李有禹等，1994a、1994b、1995、1997；中国科学院矿床地球化学开放研究实验室，1997）和正常海水（Mao J W，et al.，2002）。此外，还有学者提出了火山喷发物（张爱云等，1987）和陆源物质来源（梁有彬等，1998；梁有彬、朱文凤，1995）。

一、地外物源

Fan（1983）研究中发现 Ir 值可达 11.3×10^{-9} ~ 31.3×10^{-9}，显示正异常，因而提出了 PGE 等元素可能来自天外的来源观点。但后来许多学者在研究中均发现 Ir 值的正异常为个别现象，所以基本否定了 PGE 来自天外的说法（Coveney R M Jr，Chen N S，1991；李胜荣，1994；毛景文等，2001；李胜荣、高振敏，2000）。

本书的研究显示在铂多金属矿区中，Ir 值显示无正异常，在超常富集 PGE 的干酪根和黄铁矿中，其含量亦仅为 $n\times10^{-9}$；华南黑色岩系各岩类的 PGE 特征参数 Os/Ir、（Pt + Pd）/（Os + Ir + Ru + Rh）、Pd/Ir、Pd/Pt、Pt/Ru 平均比值均较原始地幔、C1 球粒陨石相关比值大；PGE 的配分模式既不同于原始地幔，又不类似于 C1 球粒陨石，为 Os - Rh - Pd（Pt）

表 4－8　华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿石中黄铁矿的 PGE、Au（$\times10^{-9}$）含量及相关参数

Table 4－8　Corresponding parameters and compositions of PGE and Au（$\times10^{-9}$）of pyrite of the Lower Cambrian black shale of South China

产地	样号	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	ΣPGE*	(Pt + Pd)/(Rh + Ir + Ru)	Pd/Ir	Pd/Pt	Pt/Ru	Au/Pt
新十沟	200201	4	4	3	222	417	271	646	61	109.52	1.88	55.95	1.21981
黄家湾	200216	3.53	3.66	4.14	241.74	537.87	246.87	787	125	152.42	2.22	66.11	1.021231
黄家湾	200222	3.88	6.77	6.99	341.58	726.64	215.76	1082	105	187.08	2.13	50.43	0.631657
黄家湾	200227	3.63	3.97	4.81	311.69	486.05	724.09	807	150	133.95	1.56	78.43	2.323059
大坪	200240	4.08	4.32	4.79	292.52	472.69	437.22	774	118	115.78	1.62	67.64	1.494687
柑子坪	200245	3.39	4.36	5.61	290.40	555.42	474.18	856	121	163.82	1.91	66.62	1.632889
后坪	200249	3.12	3.79	2.23	281.89	198.35	487.18	486	145	63.52	0.70	74.33	1.728242
地壳丰度		0.05	1.00	0.06	1.81	1.74	1.21	4	436	14.80	0.41	1.81	0.668508
原始地幔值		3.20	5.00	0.90	3.90	7.10	1.00	17	2	2.22	1.82	0.78	0.25641
C1 球粒陨石值		455.00	710.00	130	1010.00	550.00	140	2400	1	1.21	0.54	1.42	0.138614

注：原始地幔值和 C1 球粒陨石值均引自文献 McDonough W F，Sun S S，1995；地壳丰度值为大陆地壳整体的元素丰度值（韩吟文等，2003）。

富集的“W”型的配分曲线；且 Au - Pd 的相关性亦与球粒陨石的 PGE 元素相关性不吻合。以上均显示华南下寒武统黑色岩系中的 PGE 可能并非地外来源。

二、海水物源

Mao 等（2002）提出，海水可能为铂多金属矿的物质来源，认为缓慢的沉积速率可以导致如 Mo 等微量元素的富集。他根据所测样品的 PGE 等微量元素配分曲线及硫化物层的 Au/Pt、Pt/Pd 比值与海水近似，从而认为海水为 PGE 等铂多金属矿的来源。Conveney（2003）提出不同见解，认为该类矿石的结构反映的是高水动力环境，非缓慢沉积环境，且缓慢沉积不可能使 PGE 等微量元素如此富集，只有快速喷流导致的沉积才可能达到如此效果。

本书的研究结果显示，黑色页岩的 ΣPGE 含量较低，而在铂多金属矿石中，ΣPGE 含量突变式的增长，从图 4 - 11 中可见，矿层全岩的 PGE 配分模式与正常海水 PGE 的配分模式较为近似，显示正常海水中的 PGE 与华南黑色岩系 PGE 可能有成因上的联系。

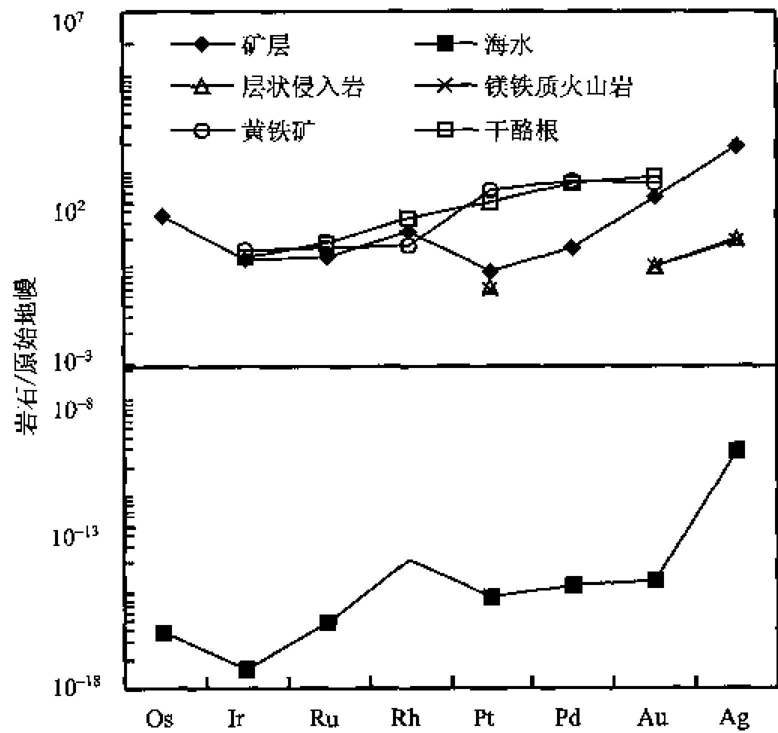


图 4 - 11　各岩类和正常海水的 PGE、Au、Ag 的原始地幔标准化配分曲线图

Fig. 4 - 11　The primitive mantle normalized pattern of PGE, Au and Ag of some rocks and normal seawater

三、基性 - 超基性岩物源

李胜荣等（2000）提到，贵州境内黑色岩系分布区域出露 10 多种铁质基性 - 超基性岩，能够对黑色岩系多元素富集作出贡献的岩浆岩有武陵期的细碧岩、辉橄岩、辉石岩、辉绿岩，其 m/f 值为 0.5 ~ 5.10，均属于铁质岩类，其 PGE 配分曲线呈 Pt - Pd 富集型。

我们的研究结果显示，华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿石 PCE 总量高，其配分曲线呈 Os、Pt、Pd、Rh 富集的“W”型，富集顺序大致为 Os > Pt（Pd）> Rh > Ru > Ir，和李胜荣等（2000）的结果有少许不同，说明 PGE 可能并非直接来源于基性 - 超基性岩。

华南黑色岩系各岩石的 Ni/Cu - Pd/Ir 关系图（图 4 - 12）可反映，铂多金属矿石样品投点主要落在含铬铁矿的层状侵入岩区内；黑色页岩及黑色碳酸盐岩样品投点落在高镁玄武岩区、层状侵入岩、含铬铁矿的层状侵入岩区域；大部分的磷块岩、硅质岩样品投点落在层状侵入岩、含铬铁矿的层状侵入岩的边缘地带，指示华南黑色岩系的 PGE 来源较为一致，可能均为层状侵入岩、含铬铁矿的层状侵入岩。

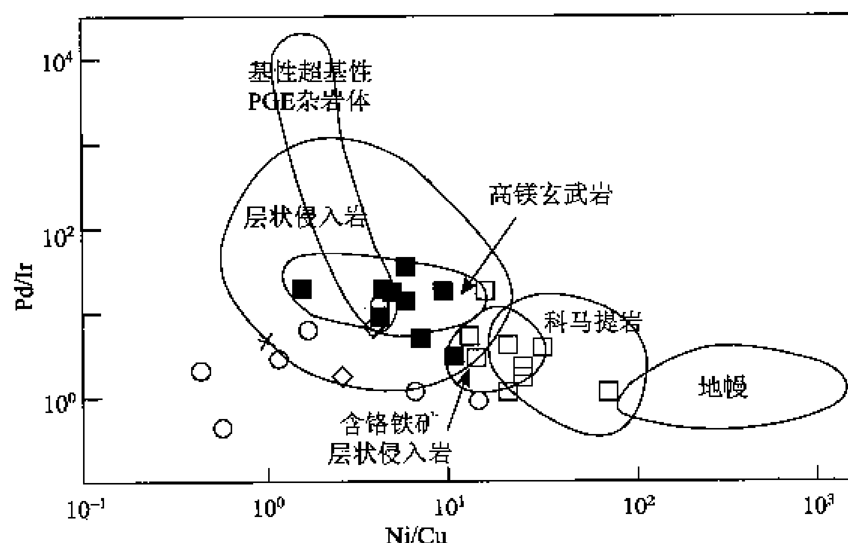


图 4 - 12 华南下寒武统黑色岩系各岩石的 Cu/Ni - Pd/Ir 关系图

（修改自 Pasava J, et al., 2003）

Fig. 4 - 12 The relationship of Cu/Ni - Pd/Ir of the Lower Cambrian black shale of South China

□代表铂多金属矿石；■代表黑色页岩；○代表磷块岩；×代表硅质岩；◇代表碳酸盐岩

华南黑色岩系的 PGE 可能来自含铬铁矿的层状侵入岩，因其 IPGE（Os、Ir、Ru）超常富集，这 3 个元素易以合金的形式（硫钌锇矿等）富集于铬铁矿中，尤以铂多金属矿石最为典型。华南黑色岩系中相当数量的难熔金属 Os 的富集代表了 PGE 在地壳演化中大多赋存于镁质基性 - 超基性岩或铬铁矿的事实（张光弟等，2002），这种难熔 Os 与低熔点 Pt、Pd 共存的状态，反映了海底喷流热液已经历了相当复杂的演化过程（张光弟等，2002），同时亦指示了还原的成矿环境（易发成、高振敏，1996）。华南黑色岩系的各类岩石的 Pd/Ir 值变化于 0.44 ~ 34.33 之间，符合层状侵入岩 Pd/Ir 值变化大的特性。

从上述讨论可知，华南黑色岩系的 PGE 可能和海水有成因上的联系，除了海水之外，层状侵入岩可能提供了部分 PGE 物源，其中铂多金属矿层的 PGE 可能还来自对含铬铁矿的层状侵入岩的汲取。因此，铂多金属矿化过程中，含矿热流体可能并非直接或完全来自武陵期的基性 - 超基性岩浆，而可能来自循环流体对基底隐伏的含铬铁矿的层状侵入岩（武陵期铁质基性 - 超基性岩浆）的水/岩反应并与正常海水混合形成的成矿热液。

第三节 PGE、Au的赋存状态

一、PGE、Au在岩石中的配分

经研究得出，铂多金属矿石中的PGE、Au一般富集在干酪根、硫化物中。从岩石薄片观察和有机地球化学研究可知，干酪根在矿石中所占比例一般为0.1%~0.5%，而黄铁矿一般为1%~5%，剩余部分计作其他矿物，主要由各种粘土矿物组成。根据公式[配分系数=PGE（Au）在矿物中浓度×矿物在岩石中所占比例/岩石的PGE（Au）浓度]分别得出PGE（Au）在干酪根、黄铁矿和其他矿物中的配分比例（表4-9、4-10）。

因Os数据的缺失，只可计算出ΣPGE*在干酪根、黄铁矿、其他矿物中的配分比例范围及平均值。它们分别为6%~46%（18%）、30%~68%（48%）和1%~63%（34%）；Au在干酪根、黄铁矿、其他矿物中配分比例及平均值分别为0.5%~24%（5%）、2%~45%（15%）和31%~96%（81%）。这些数据说明，PGE和Au在不同矿石样品中的干酪根、黄铁矿、其他矿物中分配比例相差甚大。

表4-9 ΣPGE*在矿石中干酪根、黄铁矿、其他矿物中的配分比例

Table 4-9 The distribution proportions ofΣPGE* in kerogen and pyrite and another minerals of PGE polymetallic ore

样号	干酪根在全岩中所占比例 %	干酪根ΣPGE*浓度 10^{-9}	干酪根ΣPGE*含量 10^{-9}	原岩实测ΣPGE*浓度 10^{-9}	黄铁矿在全岩中所占比例 %	黄铁矿ΣPGE*浓度 10^{-9}	黄铁矿ΣPGE*含量 10^{-9}	干酪根ΣPGE*所占比例 %	黄铁矿ΣPGE*所占比例 %	其他矿物ΣPGE*所占比例 %
200201	0.649	2784.72	18.06	42.53	3.00	645.95	19.38	42.47	45.56	11.97
200216	1.137	622.56	7.08	52.65	3.00	787.41	23.62	13.45	44.87	41.68
200222	0.269	1112.77	2.99	47.75	3.00	1081.98	32.46	6.26	67.98	25.76
200227	0.730	1030.68	7.52	81.87	3.00	806.53	24.20	9.19	29.55	61.26
200240	0.270	3502.57	9.46	32.99	3.00	774.32	23.23	28.69	70.41	0.90
200245	0.142	3501.86	4.97	81.96	3.00	855.79	25.67	6.07	31.32	62.61
200249	0.849	4721.83	40.09	19.07	3.00	486.26	14.59	-	-	-

表4-10 Au在干酪根、黄铁矿、其他矿物中的配分比例

Table 4-10 The distribution proportions of Au in kerogen and pyrite and another minerals of PGE polymetallic ore

样号	干酪根在全岩中所占比例 %	干酪根 Au 浓度 10^{-9}	干酪根 Au 含量 10^{-9}	实测全岩 Au 含量 10^{-9}	黄铁矿在全岩中所占比例 %	黄铁矿 Au 浓度 10^{-9}	黄铁矿 Au 含量 10^{-9}	干酪根 Au 所占比例 %	黄铁矿 Au 所占比例 %	其他矿物 Au 所占比例 %
200201	0.649	1725.000	11.19	470.00	3.00	270.61	8.12	2.38	1.73	95.89
200216	1.137	341.920	3.89	226.54	3.00	246.87	7.41	1.72	3.27	95.01
200222	0.269	171.000	0.46	94.90	3.00	215.76	6.47	0.48	6.82	92.70
200227	0.730	172.000	1.26	148.62	3.00	724.09	21.72	0.84	14.62	84.54
200240	0.270	438.000	1.18	71.01	3.00	437.22	13.12	1.67	18.47	79.86
200245	0.142	1178.810	1.67	115.11	3.00	474.18	14.23	1.45	12.36	86.19
200249	0.849	930.000	7.90	32.83	3.00	487.18	14.62	24.05	44.52	31.43

二、PGE、Au的赋存状态研究

正如前文所述，黑色岩系中各岩类PGE的配分模式均呈“W”型，以Os、Rh、Pt、Pd含量高为特征。一般热液矿床中富集Pd、Pt、Os，且因Pd较Pt更具亲硫性，故一般Pd > Pt。辉钼矿是主要的富Os矿物，Pt、Pd、Os倾向分配其中。铂多金属矿石中富含胶状的Mo-S-C化合物，可能为Pt、Pd、Os的富集体。Rh的富集可能和黑色页岩中所富含的有机质有关（刘英俊等，1984、1987）。鲍振襄等（2001）和李胜荣等（1994）研究亦提出华南黑色页岩中PGE主要赋存在硫化物中。但从上述全岩PGE、岩石中干酪根、矿石中黄铁矿中ΣPGE*含量比较可知，干酪根和硫化物中的PGE、Au含量高出全岩中的$n \sim n \times 10$倍，其中PGE在干酪根中的含量更高，说明除了黄铁矿和粘土矿物外，干酪根也是华南黑色岩系铂多金属矿中贵金属元素最重要的富集相之一。

此次研究中，作者运用带EDS系统的HRTEM进行干酪根中的PGE、Au的赋存状态研究，在放大40万倍后，没有观察到独立的含PGE和Au的矿物相，只可见纳米级的发丝状干酪根及其之间的纳米孔隙（图版VI-8），说明在此次分析的铂多金属矿石中PGE和Au以不可见态分布于矿石中。

关于金矿中不可见或晶格Au的赋存状态问题，Arehart等（1993）研究分散状沉积型金矿中含铁硫化物的金和砷，提出Au和As关系密切，在成矿过程中分别受氧化、还原作用生成Au^{3+}和As^{+}，取代Fe^{3+}和S^{2-}的位置，并共同沉淀于含砷的黄铁矿中；贾建业等（1996）通过Au的Ma X射线面分析得出，黄铁矿中的Au有晶格金、裂隙金、包体金多种赋存状态，金的含量和黄铁矿的分布含量成正比；曾贻善等（1996）在氯化物溶液中的黄铁矿粉末吸附Au的实验表明，在不同的pH值下，黄铁矿均可吸附金，pH值只影响其吸附速率；Genkin等（1998）运用次级离子质谱法（SIMS）研究西伯利亚的中温金矿毒砂中的不可见金，发现0.02~0.075μm的Au微粒以显微包裹体的形式存在；^{197}Au穆斯堡尔谱分析显示Au分别以化学结合态和金属态存在，且Au^{3+}可以取代Fe^{3+}；Simon等

(1999) 对含金毒砂中 Au 的氧化态研究发现，Au 在毒砂中可以 Au^0的游离金形式存在，亦可以 Au_2S 的形式存在。Au 对硫配合物的稳定性导致 Au^+ 的分馏更强；胡凯等 (1999) 等对干酪根中 Au 的赋存状态研究后，在扫描电子显微镜分析 5000 ~ 10000 倍并辅助普通显微镜放大 250 ~ 500 倍下观察，没发现游离的自然金微粒，从而提出 Au 在干酪根中的主要存在形式是与干酪根中有机官能团结合；Xu (2001) 运用透射电子显微术研究美国内华达州卡林金矿中的白铁矿，提出 Au^{3+}、Au^+ 在白铁矿的非平衡（快速）结晶作用期间，从白铁矿 - 溶液的界面被结合到结晶程度较差的细粒白铁矿中，主要赋存在白铁矿纳米尺度的带状区内，其在白铁矿中的配分是由非平衡分布系数 (K_d') 所控制；温汉捷等 (2003) 对干酪根进行带能谱散射谱仪 (EDS) 的透射电镜 (TEM) 研究，发现单质 Se、Cu 存在干酪根的层状结构、裂隙及孔洞中；但关于不可见晶态 PGE 的赋存状态问题尚很少涉及。

华南黑色岩系铂多金属矿石中干酪根为纳米级，其中分布大量纳米级孔洞；黄铁矿由胶状黄铁矿生成，结晶程度较差，其中存在大量白铁矿，它们与黄铁矿晶格之间存在纳米级位错，因此，成矿流体中的 PGE、Au、Ag 将受非平衡分布系数 (K_d') 的控制而强烈富集于纳米级孔洞或位错中 (Xu H F, 2000)，并以晶格态超常富集在干酪根和胶状黄铁矿表面或内部晶格中，而矿石中的粘土矿物具极强的吸附性，PGE、Au 可能主要以吸附态富集于粘土矿物中。

作为有机质演化的固体残余产物的 IV 型干酪根，其结构最为复杂，目前尚无有关其结构的具体资料。PGE、Au 有可能通过干酪根键桥上的—COOH、—OH、—NH_2与有机官能团配合（温汉捷，1999a、1999b），以不可见有机结合态形式赋存于干酪根层状结构、裂隙和纳米孔洞中。

作者在干酪根的提纯实验中发现大量的硫单质从不可溶有机质中淋滤出来，且其所含 ∑PGE* 为 123.55×10^{-9} (表 4 - 6)。以上信息指示矿石中含有多种形态的硫，PGE、Au 等可能与硫结合，以有机金属配合物或以硫化物的形式存在，在热液条件下以 $M(HS)_2^-$ 的形式迁移 (M 为 PGE^{3+}、Au^{3+}等贵金属元素)，在硫化物中 M 可能取代 Fe 的位置。

以上研究说明，在华南黑色岩系铂多金属矿中，PGE 等贵金属可能主要以不可见有机结合态、无机结合态和吸附态等赋存于矿石中。

第四节 小 结

(1) 铂多金属矿石及其围岩的 PGE 均富集 Os、Rh、Pt、Pd，PGE 的原始地幔配分曲线显示为 "W" 型。华南各矿区的铂多金属矿石的 PGE 平均含量高达 212.76×10^{-9}，远远高于其上伏黑色页岩及下伏磷块岩、硅质岩、碳酸盐岩。

(2) 矿石中超常富集的 PGE 主要赋存在干酪根和黄铁矿中，矿石中干酪根的 PGE 平均含量高达 2556.51×10^{-9}，为对应全岩 PGE 含量的 37.61 倍；矿石中黄铁矿 PGE 平均含量高达 776.89×10^{-9}，为对应全岩 PGE 含量的 11.43 倍。因此，干酪根是最主要的 PGE + Au + Ag 的富集体之一。

(3) PGE 的来源可能与地外物质和原始地幔无关，而可能主要来自循环流体对基底

隐伏的武陵期基性侵入岩（铁质基性－超基性岩浆）的汲取后与正常海水混合平衡形成的含矿热液，铂多金属矿石的 PGE 可能来自含铬铁矿的层状侵入岩，其 IPGE（以 Os 为主）值异常高。

（4）带能谱仪（EDS）的高分辨率透射电镜（HRTEM）观测显示，超常富集的 PGE、Au 可能主要以不可见有机结合态、无机结合态和吸附态等赋存在矿石干酪根中。

第五章　成矿流体地球化学

流体包裹体是矿物形成时或随后发生破裂－再愈合过程中所捕获的流体样品，其组成和性质可反映矿物形成时或随后地质作用阶段流体介质的物理化学条件（Rodder E，1984）。通过细致的流体包裹体研究可以直接得到钼多金属矿的成矿流体信息。

本章通过对黑色岩系各类岩石中流体包裹体的岩相学特征观察描述、显微测温及直接对矿层中黄铁矿的流体包裹体进行 He－Ar 惰性气体同位素体系测定，得到了成矿流体体系组成、盐度、温度及成矿深度等一系列重要地球化学信息。

第一节　流体包裹体岩相学特征和显微测温

已有学者对华南黑色页岩的流体包裹体进行过一些研究，得到了部分成矿流体信息：Grauch 等（1991）研究得出黑色岩系的矿层和围岩中所含流体包裹体的均一温度从 109℃ 变化至 172℃，盐度（w_{NaCl}）为 12%～14%；李胜荣（1994）研究得到石英－方解石脉中流体包裹体的均一温度从 113℃变化到 230℃（李胜荣，1994、1996；高振敏、李胜荣，1998）；Lott 等（1999）对矿层之下震旦纪白云岩、含钼多金属矿的硫化物层和矿层之上黑色页岩中所含流体包裹体进行显微测温并对包裹体中矿物子晶的微量元素进行了扫描电镜能谱分析，测得其均一温度最高达到 266℃，盐度（w_{NaCl}）达到 21.6%，从而推论黑色岩系的成矿流体可能主要由热卤水和前寒武纪变质水加海水混合而成，并根据包裹体的相态组合（富液相和富气相），提出成矿过程中可能曾经历沸腾作用（Lott et al.，1999）。

一、样品和测试方法

在此研究中，我们选择贵州遵义黄家湾和湖南张家界大坪矿区黑色岩系中钼多金属矿层、大坪矿区矿层之下的磷块岩中碳酸盐石英脉体、黄家湾矿层之上的碳酸盐石英脉体样品分别磨制了 0.1～0.3mm 厚度的双面抛光片。在显微镜下对不同样品中流体包裹体进行岩相学观察，然后选择代表性流体包裹体做显微测温。

本次显微测温在英国 Linkam－THMSG600 型冷热台上进行。测温前用纯 CO_2 包裹体（溶点为 －56.6℃）、纯水（溶点为 0℃）和重铬酸钾（溶点为 398℃）对冷热台进行了温度校正。仪器精度为 ±0.1℃，升降温速率一般≤20℃/min，相转变点附近升降温速率控制在≤5℃/min。

为研究流体包裹体中流体成分，同时还进行了激光拉曼光谱研究。本次所用的仪器为英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微激光拉曼光谱仪，测试范围为 50～9000cm^{-1}，精度为 1～2 cm^{-1}。

二、流体包裹体特征及类型

流体包裹体大多呈椭圆形、圆形和不规则状，少量纯液相包裹体呈不规则状。流体包裹体主要有单相和两相包裹体，多数气液两相包裹体中的气相剧烈跳动。

根据流体包裹体中物相种类并结合显微测温，在本区样品中区分出两大类型包裹体：①低盐度 $NaCl-H_2O$ 体系包裹体，简称为Ⅰ型包裹体。根据相态又可将其分为纯液相水溶液包裹体（L_{H_2O}）－Ⅰa 型包裹体和气液两相水溶液包裹体（$L_{H_2O}+V$）－Ⅰb 型包裹体；②中－高盐度 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系包裹体，简称为Ⅱ型包裹体。根据相态又可将其分为纯液相水溶液包裹体 $L_{CaCl_2-NaCl-H_2O}$－Ⅱa 型包裹体和气液两相水溶液包裹体（$L_{CaCl_2-NaCl-H_2O}+V$）－Ⅱb 型包裹体。

在冷热台上对不同样品中的流体包裹体的初溶温度（T_{eu}）、冰最后溶化温度（即冰点，T_m）和气－液均一温度（T_h）分别进行了详细测定，得到了 170 组冰点和均一温度数据。显微测温结果分别示于表 5－1 和图 5－1、图 5－2。Ⅰb 型包裹体的密度、盐度及均一压力值直接用 Flincor 软件（Brawn，1989）中有关 $NaCl-H_2O$ 体系的公式（Zhang Y G et al.，1987）计算得出。对于Ⅱb 型包裹体，先在 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系相图（图 5－2）上根据其 T_{eu} 和 T_m 得到 $NaCl/CaCl_2$ 摩尔比，然后用 Bulk 软件中有关 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系公式（Oakes et al.，1994）计算出密度、盐度及压力值。

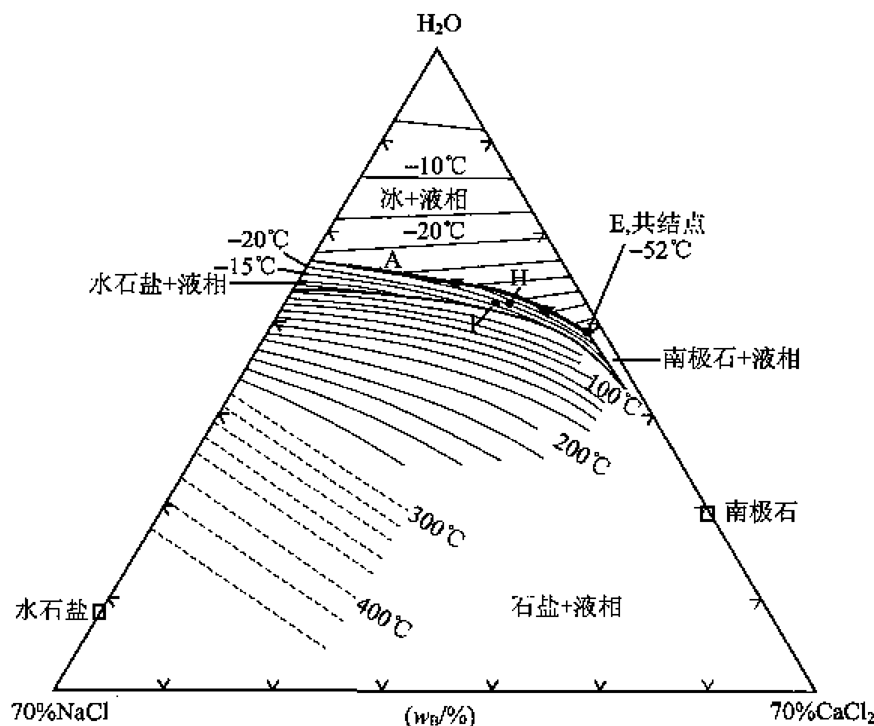


图 5－1　流体包裹体 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系相图

（底图转引自沈昆等，2003）

Fig. 5－1　Phase diagram of $CaCl_2-NaCl-H_2O$ system in fluid inclusion

E—三元系的共结点；EA—冰和水石盐的共结线。图中表示了Ⅱb 型包裹体的液相总组分（据冷冻过程中包裹体发生的相变现象确定）；黑色圆点 H 表示铅多金属矿石中的包裹体；I 点表示磷块岩中碳酸盐石英网脉所含包裹体

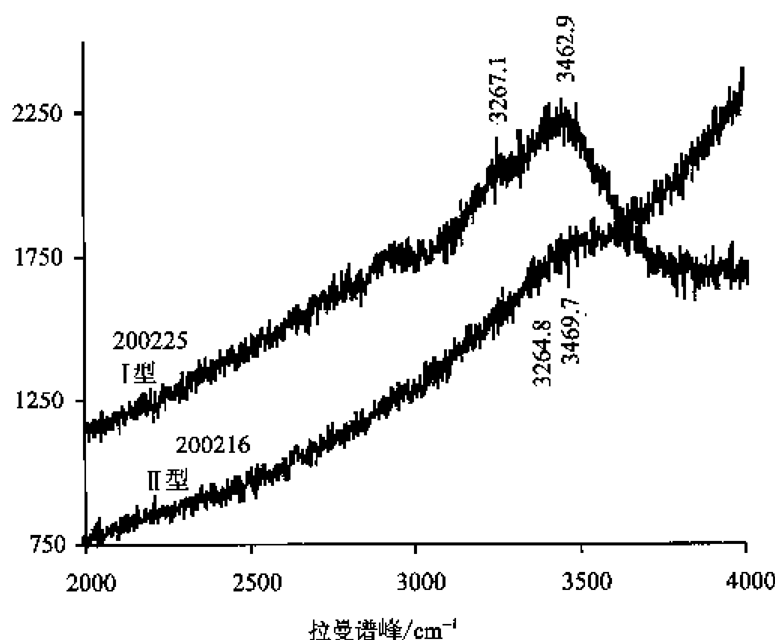


图5-2　流体包裹体的激光拉曼光谱图

200225—碳酸盐-石英脉体；200216—铂多金属矿石

Fig. 5-2　The diagram of Laser Laman of Fluid inclusions

200225—carbonate and quartz vein; 200216—PGE polymetallic ore

1. 铂多金属矿层

铂多金属矿层中石英和碳酸盐矿物所含流体包裹体数量较少，多呈孤立或小群出现及似线性排列的原生和假次生包裹体。除个别大小达10μm外，一般都小于5μm，大多处于2~3μm。本书所测包裹体主要为Ⅰb型和Ⅱb型（图版Ⅵ-1、2），前者气相体积为10%左右，后者为15%~20%，少数可达30%。

显微测温表明，Ⅰb型包裹体的冻结温度在-57~-45℃范围内，初溶温度在-21℃左右（即NaCl-H_2O体系的共结温度），T_m在-13.9~-0.5℃之间变化；Ⅱb型包裹体的冻结温度通常在-83~-68℃之间，随后缓慢回温到-55~-52℃出现初溶现象，液相部分开始解冻，气泡微动，由此推测这些包裹体的低共溶温度≤-52℃（即$CaCl_2$-NaCl-H_2O体系的低共溶温度，见图5-1中E点）。继续缓慢回温的过程中，液相组分沿分开冰和水石盐区的共结线EA运移；当温度升到-34.3~-24℃时，包裹体中的冰晶逐渐溶解。继续回温，包裹体中水石盐（NaCl·$2H_2O$）在-27.5~-14.1℃完全溶化。液相成分点离开共结线沿着指向NaCl-H_2O边界线上的水石盐组成点移动，直到与水石盐溶化温度的等温线相交。这些交点代表了包裹体液相组成。对于在回温时冰晶、水石盐分别在-34.3℃、-27.5℃溶解的包裹体来说，其液相组成相当于含8%NaCl、22%$CaCl_2$和70%H_2O（见图5-1中H点），即总盐度（w_{NaCl}）为30%（eq）。

Ⅰb和Ⅱb型包裹体的均一温度T_h范围较为一致，前者为135.2~286.4℃，后者为121.1~269.6℃。计算可知，流体密度为0.730~1.031g/cm³，压力变化范围较大，为0.2~6.6MPa，但多数者为1~2MPa。

2. 磷块岩中碳酸盐石英网脉

该类样品中所含流体包裹体数量较多，包括呈孤立或小群出现的原生包裹体及似线性

排列的假次生包裹体，还有沿裂隙面分布的次生包裹体。大小一般为2~3μm，较矿层中相对小。包裹体类型包括Ⅰa、Ⅰb、Ⅱa和Ⅱb型，其中Ⅰb型包裹体气相比例约为10%~15%，Ⅱb型为10%~30%，部分富气相，气相比例可达50%。本次所测包裹体为赋存在石英中的原生或假次生成因的Ⅰb、Ⅱb型包裹体。

显微测温表明，Ⅰb型包裹体的冻结温度在-57~-45℃范围内，初溶温度在-21℃左右，T_m在-22.3~-2.6℃之间变化；本部分Ⅱb型包裹体在-62~-58℃的范围冻结，在缓慢回温到-52℃左右液相开始解冻，气泡微动。在继续缓慢回温的过程中，冰晶在-33.4~-22.1℃溶解。继续回温，包裹体中水石盐（$NaCl \cdot 2H_2O$）在-22.3~-13.4℃完全溶化。对于在回温时冰晶、水石盐分别在-33.4℃、-16.3℃溶解的包裹体来说，其液相组成相当于含10.5% NaCl、20% $CaCl_2$和69.5% H_2O（见图5-1中Ⅰ点），即总盐度（w_{NaCl}）为30.5%（eq）。

Ⅰb和Ⅱb型包裹体的均一温度T_h范围较为一致，前者的范围是130.2~247.8℃，后者为120.1~256.8℃；前者密度和压力分别为0.870~1.053g/cm^{3}和0.2~2.1MPa，后者则分别为0.988~1.068g/cm^{3}和0.3~4.5MPa（表5-1）。

3. 晚期碳酸盐石英脉

矿层之上的晚期碳酸盐石英脉所含流体包裹体数量多，原生包裹体呈孤立或小群出现，次生包裹体沿裂隙分布。包裹体大小变化较大，最大可达15μm，一般4~5μm。包裹体类型为纯液相Ⅰa型和气液两相Ⅰb型，其气相比例变化较大，可达10%~40%。本书所测的包裹体多为石英中Ⅰb型原生者。

显微测温表明，大部分包裹体的初溶温度（T_{eu}）高于-21℃，说明它们是含NaCl为主的水溶液包裹体。部分T_{eu}为-24.5℃左右，略低于$NaCl-H_2O$体系的共结温度，说明这些包裹体的液相可能含少量除Na^+以外的其他离子（如K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}等）。包裹体的均一温度（T_h）变化于100.3~300.3℃之间，密度介于0.867~1.052g/cm^3，压力变化较大，为0.2~8 MPa（表5-1）。

三、结果解释和讨论

1. 流体成分

根据显微测温（表5-1）和激光拉曼探针分析结果（图5-2）得出如下两个结论：①确定Ⅰ型包裹体为$NaCl-H_2O$水溶液包裹体，其液相组成主要为H_2O，H_2O拉曼谱峰为3267.1 cm^{-1}和3462.9cm^{-1}。另据大部分Ⅰ型包裹体的初溶温度（T_{eu}）高于-21℃，说明它们是含NaCl为主的水溶液包裹体。部分T_{eu}为-24.5℃左右，略低于$NaCl-H_2O$体系的共结温度，说明这些包裹体的液相可能含少量除Na^+以外的其他离子（如K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}等）。②Ⅱ型包裹体为$CaCl_2-NaCl-H_2O$水溶液包裹体，液相组成主要为H_2O，其拉曼谱峰为3264.8 cm^{-1}和3469.7 cm^{-1}。据其共溶温度≤-52℃（即$CaCl_2-NaCl-H_2O$体系的低共溶温度），说明这些包裹体液相中还含有Na^+、Ca^{2+}等阳离子和Cl^-等阴离子。

2. 流体的盐度、密度

图5-3所见，铂多金属矿层所含流体包裹体的盐度（w_{NaCl}）在0.8%~33.4%（eq）

范围内变化，呈较明显的双峰特征：分别在30%～32%（eq）和4%～6%（eq）出现峰值；流体密度变化于0.730～1.035g/cm³；磷块岩中碳酸盐石英脉体中所含流体包裹体盐度（w_{NaCl}）介于4.2%～30.6%（eq），亦出现较明显的双峰特征，盐度（w_{NaCl}）峰值分别为27%～28%（eq）和4%～6%（eq）；流体密度变化于0.870～1.068 g/cm³。上述数据表明铂多金属矿层和其下伏磷块岩中碳酸盐石英网脉中流体包裹体的盐度和密度变化范围较为一致，可能代表了主成矿期流体的盐度和密度。

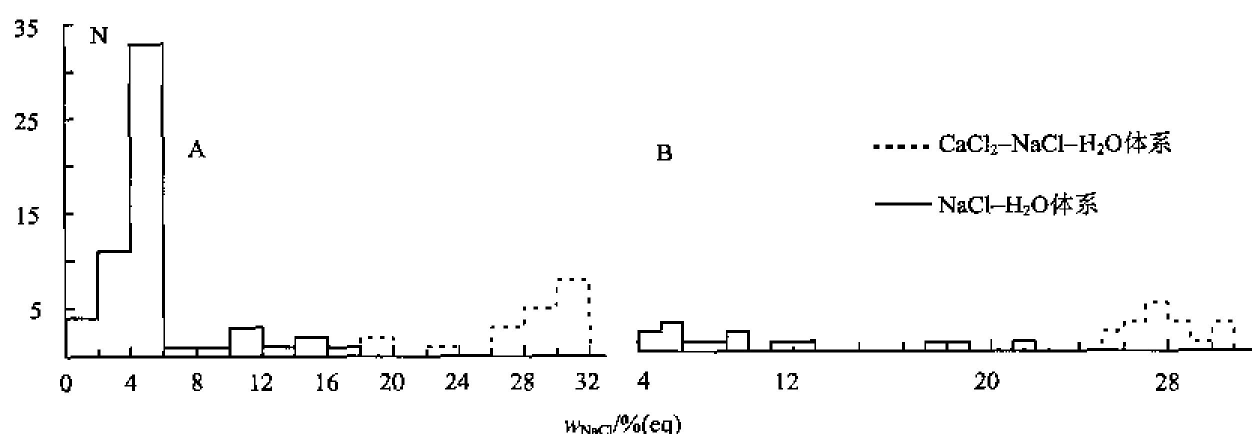


图5-3 铂多金属矿层（A）、磷块岩中碳酸盐石英网脉（B）所含流体包裹体的盐度分布直方图

Fig. 5-3 Histograms for salinities in fluid inclusions in PGE polymetallic ore (A) and carbonate and quartz stockworks in phosphorites (B)

矿层之上晚期碳酸盐石英脉所含流体包裹体的盐度（w_{NaCl}）在0.3%～19.5%（eq）之间变化，峰值为12%～14%（eq），明显低于上述二者，且不具双峰式特征。流体密度变化于0.867～1.052g/cm³。

3. 流体的均一温度、压力

Rodder（1984）认为从均匀流体中捕获的包裹体，其均一温度和均一时的压力仅代表其形成的温度和压力的下限；而从不混溶（沸腾）流体中捕获的包裹体，其均一温度和压力（最小值）即为其形成时的温度和压力，无需对均一温度和压力作校正。

在黑色岩系矿层和网脉中未发现从不混溶流体捕获的包裹体证据，表明包裹体捕获时的流体压力应高于流体沸腾时的压力（即均一压力）。但是考虑到黑色岩系形成于近海底环境，压力校正不是很高。

图5-4可见，铂多金属矿层所含流体包裹体均一温度的变化范围为106.9～286.4℃，其峰值范围为160～170℃；均一时压力变化范围较大，为0.2～6.6MPa，但多数者为1～2MPa，平均值为1.5MPa。而其下磷块岩中碳酸盐石英脉所含流体包裹体的均一温度在120.1～256.8℃范围内变化，其峰值为170℃左右；均一时压力变化范围介于0.2～4.5MPa，平均值约1MPa。说明两者流体包裹体的均一温度范围大致吻合，应代表主成矿期的流体温度。

矿层之上晚期碳酸盐石英脉所含流体包裹体的均一温度主要出现于130～170℃，略低于磷块岩脉体中流体包裹体均一温度峰值。另外，在240～250℃区段也出现部分数据，表明部分流体包裹体可能受到后期构造影响。包裹体的均一压力变化较大，为0.2～8MPa，平均值为1.7MPa。包裹体所含流体的均一温度和压力应代表成矿晚期流体的温度

表 5 – 1 黑色岩系铂多金属矿层及相关矿脉中所含流体包裹体显微测温数据及相关参数

Table 5 – 1 Characteristics and corresponding parameters of fluid inclusions in PGE polymetallic ores and related rocks

样品名称	主矿物	包裹体类型	气相体积比/%	均一温度/℃	均一温度峰值/℃	冰点温度 T_m/℃	总盐度 %(eq)	总盐度峰值 %(eq)	流体密度/$g \cdot cm^{-3}$	流体压力/MPa
矿层上页岩*	石英	原生，假次生	–	92 ~ 150	110 ~ 120	–	5.6 ~ 17	15 ~ 16	–	–
		次生	–	78 ~ 189	180 ~ 190	–	0.4 ~ 18.7	–	–	–
铂多金属矿层	石英	Ⅱb，原生，假次生	15 ~ 20	121.1 ~ 269.6	170 ~ 180	–14.1 ~ –27.5	19.3 ~ 31.4	30 ~ 31	0.887 ~ 1.031	0.2 ~ 5.5
		Ⅰb 原生，假次生	10	106.9 ~ 286.4	170 ~ 180	–0.5 ~ 13.9	0.8 ~ 17.9	4 ~ 6	0.730 ~ 1.013	0.4 ~ 6.7
铂多金属矿层	碳酸盐	Ⅱb，原生，假次生	15 ~ 30	142 ~ 260	170 ~ 180	–11.9 ~ –17.1	22.1 ~ 28.2	27 ~ 28	0.931 ~ 1.035	0.4 ~ 4.7
		Ⅰb，原生，假次生	5 ~ 10	139.2 ~ 268.2	170 ~ 180	–1.3 ~ 11.1	2.1 ~ 15.5	4 ~ 6	0.783 ~ 1.026	0.5 ~ 4.9
磷块岩中碳酸盐石英网脉	石英	Ⅱb，原生，假次生	10 ~ 30	120.1 ~ 256.8	150 ~ 170	–9.3 ~ –22.3	11.4 ~ 30.6	27 ~ 28	0.988 ~ 1.068	0.2 ~ 4.5
		Ⅰ 原生，假次生	10 ~ 35	130.2 ~ 247.8	150 ~ 170	–1.9 ~ –19.0	4.2 ~ 21.8	4 ~ 6	0.870 ~ 1.053	0.3 ~ 2.1
晚期碳酸盐石英脉	石英	Ⅰb 原生，假次生	10 ~ 40	100.3 ~ 300.3	150 ~ 170 /240 ~ 250	–0.2 ~ –14.5	0.3 ~ 19.5	12 ~ 16	0.867 ~ 1.052	0.2 ~ 8.2
白云石*	石英	原生，假次生	–	87 ~ 266	140 ~ 145	–	0.4 ~ 21	5 ~ 6	–	–
		次生	–	97 ~ 232	–	–	8.0 ~ 21.6	–	–	–

* Lott et al.，1999；“ – ”示原文未给出。

和压力。

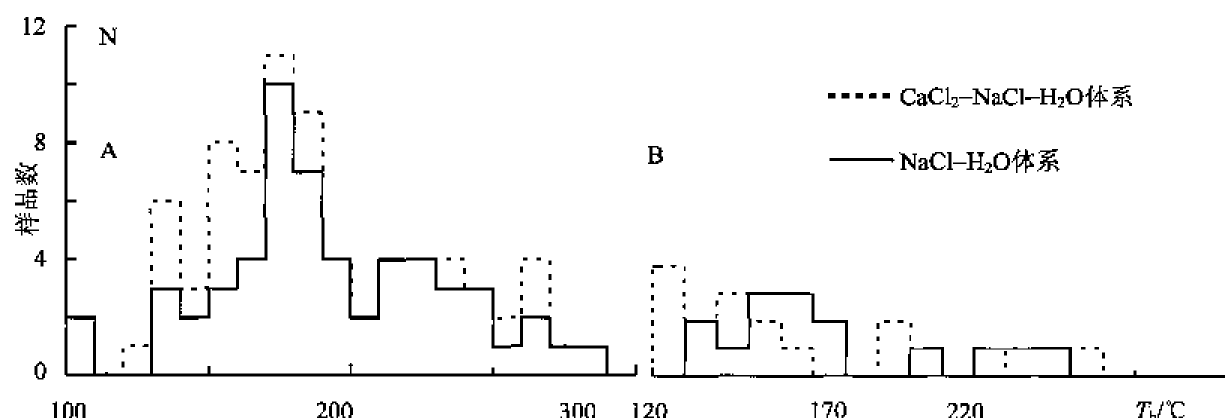


图5-4　铂多金属矿层（A）、磷块岩中碳酸盐石英网脉（B）所含流体包裹体均一温度分布直方图

Fig. 5-4　Histograms for homogenization temperatures of fluid inclusions in PGE polymetallic ore (A) and carbonate and quartz stockworks in phosphorites (B)

华南黑色岩系铂多金属矿为典型的海相沉积矿床（张爱云等，1987），其形成时的深度可以通过上覆海水的压力（静水压力）来计算，由于包裹体均一时的压力等于静水压力，为1~2MPa，我们可以通过公式1km=10MPa（Brown et al.，1995）得出铂多金属矿当时的成矿深度为100~200m。吴朝东等（2000）根据铂多金属矿石下部的胶磷矿形成深度<250m，黑色页岩干酪根富集轻碳同位素，指示为它们形成于浅水环境，从而推断黑色岩系生成深度<250m。

4. 流体混合作用

Lott等（1999）曾在华南黑色岩系铂多金属矿中观察到富气相和富液相包裹体的共生，从而认为其成矿过程中曾发生过沸腾作用，作者此次研究并未发现此种现象，但我们在对铂多金属矿中石英等流体包裹体的详细观察中，发现该矿成矿流体可能曾发生过混合作用，反映在包裹体的气液比例变化非常大（5%~40%）；在很小的范围内纯液相和气液两相包裹体共存（图版Ⅵ-5），同时含有高盐度的 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系和低盐度 $NaCl-H_2O$ 体系的包裹体毗邻（图版Ⅵ-6），此种现象表明华南地区黑色岩系铂多金属矿的形成过程中，可能发生过高盐度的热卤水和低盐度流体混合作用。前文所述主成矿期流体盐度的双峰特征可能即是两种不同流体混合的反映。铂多金属矿和磷块岩碳酸盐-石英网脉的均一温度-盐度图解（图5-5）上亦可看出两种流体混合的迹象，且出现盐度与均一温度呈反比的趋势。

第二节　流体包裹体 He-Ar 惰性气体同位素分析

近年来，He和Ar等惰性气体同位素体系被广泛应用于成矿流体的示踪研究，取得了许多重要进展（Simons et al.，1987；Stuart et al.，1995；Hu R Z et al.，1998；胡瑞忠等，1997、1998；孙晓明等，1999；Burnard et al.，1999；赵葵东等，2002；Winckler et al.，2001；曾志刚等，2000）。其主要原因在于：①惰性气体同位素体系在水/岩反应中基本

保持不变，因此，可以反映成矿流体来源的原始信息；②不同来源成矿流体的 He - Ar 同位素体系差异甚大，较易区别。本书首次测定了华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿石中主要矿物之一的黄铁矿流体包裹体的 He - Ar 同位素体系，并据此获得一些重要的成矿信息。

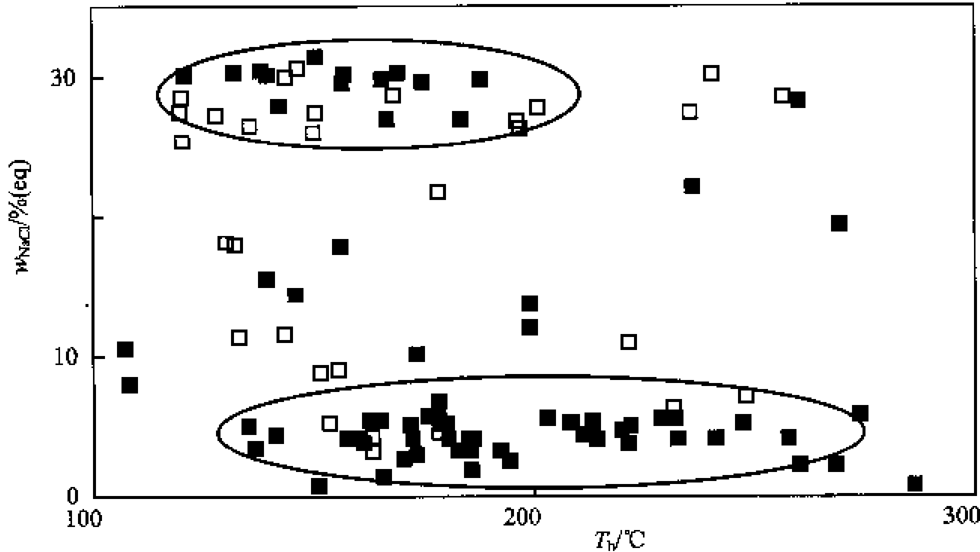


图5-5 铂多金属矿石、磷块岩中碳酸盐石英脉所含包裹体的均一温度（T_h）和盐度散点图

Fig. 5-5 Scattergraph of Homogenization temperature（T_h）and Salinity of fluid inclusions of PGE Polymetallic ore and carbonate and quartz stockworks in phosphorites

■代表铂多金属矿层所含流体包裹体；□代表磷块岩中碳酸盐石英脉所含流体包裹体

一、样品和分析方法

本次研究所用矿石样品采自贵州遵义新土沟剖面和大元钼矿坑道、湖南张家界大坪、柑子坪和后坪等典型下寒武统黑色岩系铂多金属矿剖面。将矿石样品破碎到 0.1 ~0.2mm 粒径，用磁选-重液分选，并经立体显微镜下精选分选出黄铁矿单矿物。经 X 衍射检验，黄铁矿样品纯度均大于 99%。

将黄铁矿样品用丙酮在超声波中清洗 20min，烘干，并在真空中 120℃去气 24h，以清除次生包裹体和附着在矿物表面的气体。然后压碎样品，释放出气体。释放出的气体经海绵钛泵、锆铝泵、活性炭液氮冷阱 4 级纯化，活性气体均被去除，氩、氙被冷冻，纯净的 He、Ne 进入分析系统，经加液氮的钛升华泵再次纯化去掉微量 H_2、Ar，并分析 He 同位素。最后于 -78℃释放 Ar，进行 Ar 同位素分析。根据压碎后通过 160 目（0.100mm）的样品重量，计算样品的氦氩含量。分析仪器为乌克兰产 MI 1201 IG 惰性气体同位素质谱仪，^{3}He 电子倍增器接收，^{4}He 法拉第杯接收。电子倍增器分辨率为 1200，法拉第杯分辨率为 760。测试标准为北京大气，其$^3He/^4He = 1.4 \times 10^{-6}$。

二、分析结果及讨论

华南黑色岩系铂多金属矿黄铁矿中流体包裹体 He 和 Ar 同位素测定结果见表 5-2。

表中可见：①所有黄铁矿流体包裹体的$^3He/^4He$组成有一定的差异，但均较低，为$0.43\times10^{-8}\sim26.39\times10^{-8}$，$R/R_a$介于0.003～0.189，其中来自湖南张家界柑子坪的样品最高，而来自张家界大坪的样品最低；②$^{40}Ar/^{36}Ar$组成变化不大，为258～287，略低于大气饱和水$^{40}Ar/^{36}Ar$值（295.5）。

表5－2　华南黑色岩系铂多金属矿黄铁矿中流体包裹体He－Ar同位素组成

Table 5－2　He－Ar isotopic compositions of fluid inclusions in pyrites from PGE ploymetallic ores in Lower Cambrian black rock series of South China

样品号	采样位置	$\frac{^3He/^4He}{10^{-8}}$	$^4He\times10^{-6}$ cm^3 STP/g	$\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}$	$\frac{^{40}Ar}{^{38}Ar}$	$\frac{^{36}Ar}{^{38}Ar}$	$^{40}Ar\times10^{-7}$ cm^3 STP/g	R/R_a^*
200201	遵义新土沟BT304	5.25±2.08	3.99	286±1	1605±10	5.60±0.05	4.30	0.038
200216	遵义大元钼矿坑道	11.19±2.12	3.30	287±2	1573±8	5.49±0.01	6.86	0.080
200222	遵义大元钼矿坑道	1.32	24.67	258±7	1456±67	5.63±0.06	8.18	0.009
200227	遵义大元钼矿坑道	1.78	1.85	282±5	1548±21	5.50±0.02	18.13	0.013
200240	张家界大坪	0.43	6.23	262±1	1486±1	5.68±0.03	6.45	0.003
200245	张家界柑子坪	26.39±6.01	2.44	275±1	1542±5	5.59±0.03	6.60	0.189
200249	张家界后坪	3.93	3.70	267±1	1541±13	5.74±0.05	1.37	0.028

*R_a represents the $^3He/^4He$ of air in Beijing, and the value is 1.4×10^{-6}。

前人研究显示，由于黄铁矿中不存在明显的解理等原因，其流体包裹体中的He和Ar等惰性气体在被矿物俘获后，基本没有扩散丢失现象，因此，其He和Ar同位素组成基本可以代表黑色岩系铂多金属矿成矿流体He－Ar同位素体系。

Burnard等（1999）的研究表明，流体包裹体中的惰性气体同位素组成可以用来区别3种不同来源的成矿流体：①大气饱和水（ASW），主要包括大气降水和海水，其标准$^3He/^4He$和$^{40}Ar/^{36}Ar$同位素组成分别为$1R_a$和295.5；②深源地幔流体，其标准$^3He/^4He$和$^{40}Ar/^{36}Ar$值分别应为$6\sim9R_a$和>400；③地壳流体，包括建造水或盆地热卤水，其特征性$^3He/^4He$和$^{40}Ar/^{36}Ar$组成分别应为$0.01\sim0.05R_a$和>295.5。将上述3种成矿流体和华南黑色岩系铂多金属矿黄铁矿流体包裹体He和Ar同位素组成投入图5－6，可见黑色岩系黄铁矿流体包裹体测定结果主要落在大气饱和水（ASW）和地壳流体（C）之间，特别是地壳流体范围的附近，而离开地幔流体（M）较远，表明黑色岩系铂多金属矿的成矿流体主要应为地壳流体或盆地热卤水与大气饱和水的混合水，而基本不含地幔流体或深源岩浆流体。同时，考虑到华南下寒武统黑色岩系主要由海相沉积岩组成，因此，流体包裹体中大气饱和水应主要为正常海水。

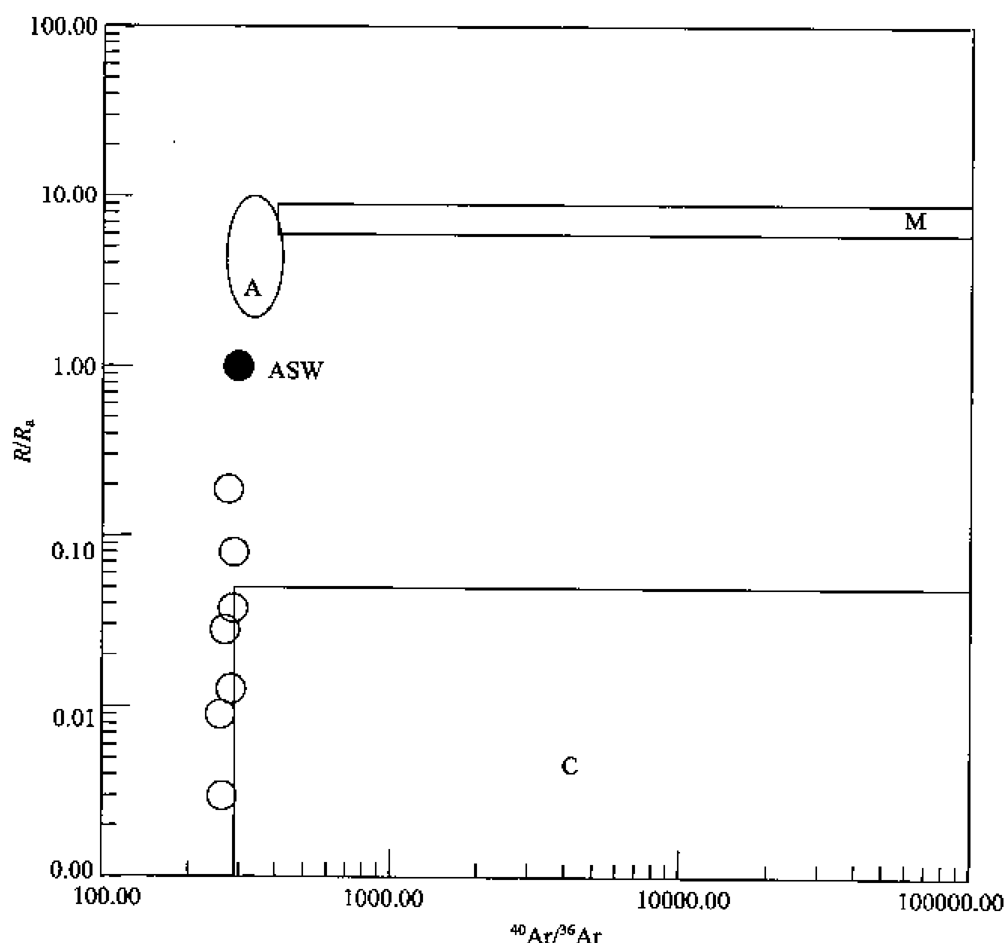


图5－6　华南下寒武统黑色岩系黄铁矿流体包裹体$^{40}Ar/^{36}Ar - R/R_a$图

（修改自赵葵东等，2002）

Fig. 5－6　$^{40}Ar/^{36}Ar - R/R_a$ diagram of fluid inclusions in pyrites from Lower Cambrian black rock series South China

ASW—大气饱和水；A—红海和大西洋中脊 TAG 地区海底热水范围；M—地幔流体范围；C—地壳流体范围（Winckler et al.，2001；曾志刚等，2000）；空心圆为华南黑色岩系黄铁矿样品的投影点

一些学者根据微量元素地球化学和岩石学特征等提出华南黑色岩系铂多金属矿为海底热水喷流沉积成因。为了对比研究，在图5－5上标出了世界上典型现代海底热水如红海和大西洋中脊 TAG 地区海底热水的$^{3}He/^{4}He$和$^{40}Ar/^{36}Ar$组成变化范围（A），可见华南铂多金属矿成矿流体的投点与其相比有较大的差距，因此，该矿成矿流体不大可能主要由海底热水组成。

惰性气体同位素地球化学示踪结合流体包裹体显微测温结果显示，该类矿成矿流体为$CaCl_2 - NaCl - H_2O$体系盆地热卤水和$NaCl - H_2O$体系正常海水的混合水。

第三节　成矿流体的来源和演化

以上流体包裹体研究结果指示，沉积盆地的演化及其伴生的盆地热卤水可能在黑色岩

系 Ni - Mo - PGE 矿的成矿过程中起到重要的作用。新元古代到早寒武世，位于华南克拉通南缘的加里东冒地槽接受了巨厚的细粒碎屑岩和碳酸盐岩等沉积物，其中 >300℃的中高盐度 $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ 体系的还原性盆地热卤水在不断增厚的上覆沉积物挤压下，顺地层侧向迁移，并吸取地层中的 Ni、Mo、V 和 PGE 等成矿元素，由此形成的成矿热卤水沿断裂上升，与相对低盐度的 $NaCl - H_2O$ 体系正常海水混合。流体混合作用导致成矿流体物理化学条件的改变，两种不同性质流体的混合有利于 Ni、Mo、V 和 PGE 等成矿元素沉淀，最后在早寒武世（541.3 ±16Ma）形成黑色岩系铂多金属（毛景文等，2001）。在该矿层下伏磷块岩中常见的近乎垂直切割地层的碳酸盐石英网脉可能代表了盆地热卤水上升的通道。在铂多金属矿形成之后，由于后期构造作用的影响，在矿层之上局部形成了后期碳酸盐石英脉。

第四节 小 结

（1）华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中存在两种不同体系的流体包裹体，Ⅰ类为具中低盐度和 $NaCl - H_2O$ 体系者，其均一温度介于 106.9 ~ 286.4℃，盐度（w_{NaCl}）为 0.8% ~21.8%（eq）；Ⅱ类为具中高盐度和 $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ 体系者，其均一温度为 120.1 ~269.6℃，盐度（w_{NaCl}）介乎 11.4% ~31.4%（eq）。Ⅱ类流体包裹体在此类矿床是首次确定。

（2）铂多金属矿层和其下伏磷块岩中碳酸盐石英网脉的流体包裹体代表主成矿期流体，其均一温度峰值为 170℃左右，平均成矿压力为 1 ~2MPa，成矿深度为 100 ~200m。盐度（w_{NaCl}）具双峰式特征，峰值分别为 27% ~31%（eq）和 4% ~6%（eq）；矿层之上碳酸盐石英脉中的流体包裹体可能代表了晚期成矿流体，其均一温度多为 130 ~170℃左右，盐度（w_{NaCl}）峰值在 12% ~14%（eq）。

（3）主成矿期成矿流体的 $^3He/^4He$ 为 $0.43 \times 10^{-8} \sim 26.39 \times 10^{-8}$，$R/R_a$ 介于 0.003 ~ 0.189，$^{40}Ar/^{36}Ar$ 为 258 ~287。惰性气体同位素地球化学示踪结合流体包裹体显微测温结果显示，该类矿的成矿流体为 $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ 体系盆地热卤水和 $NaCl - H_2O$ 体系正常海水的混合水。

第六章　矿床成因和成矿模式探讨

目前，国内外地学家们根据各自的研究对华南下寒武统黑色岩系中铂多金属矿提出了多种成因模式，其中较有代表性的有以下3种：

1. 正常海水同生沉积成因

该模式认为铂多金属矿是生物成矿作用参与下的正常海水同生沉积矿床（Fan D L et al.，1983；张爱云等，1987；梁有彬、朱文凤，1995；梁有彬等，1998；Mao J W et al.，2002），成矿物源具3种供给模式：海底热泉＋地外物质、海底火山＋陆地来源、正常海水来源。

2. 海底热水喷流成因

该模式认为铂多金属矿与海底喷气（流）作用有关，沿断裂构造搬运沉积成矿，成矿物源分别由深部岩浆岩、基性－超基性岩和生物有机质供给，成矿后期还经历了表生淋滤作用（Coveney et al.，1991；Pasava et al.，1993；李胜荣，1994、1996、2000、2002a；Murowchick et al.，1994；Lott et al.，1999；李有禹，1994a、1994b、1995、1997；吴朝东、陈其英，1999a；Steiner et al.，2001；Coveney R M Jr，2003）。

3. 海相热水多阶段成因

该模式继海底喷流成因模式提出后得出，张光弟等（2002）综合前人研究成果和黑色岩系中铂多金属矿的多方面特征，提出了沉积作用叠加海底热水喷流的多阶段成因模式；认为成矿物源分别由深部基性－超基性岩及生物有机质供给。

针对上述不同意见，本书在铂多金属矿的岩石地球化学、有机地球化学、成矿流体地球化学、PGE物质来源及赋存状态等方面的研究基础上，提出了一些自己的看法。

第一节　矿床成因及成矿模式

本书的研究显示：华南黑色岩系铂多金属矿与围岩黑色页岩及磷块岩等同生沉积于缺氧还原环境的扬子地台局限盆地中，PGE等贵金属主要来源于盆地中循环流体对基底隐伏的武陵期基性侵入岩（铁质基性－超基性岩浆）的汲取后与正常海水混合平衡的含矿热液，V、P、Mo等来源于盆地中有机质。因此，该类铂多金属矿大致可称为“盆地热卤水沉积成因”，其成矿过程如图6－1所示：成矿作用发生在早加里东期，成矿年龄为(541±16)Ma（毛景文等，2001），新元古代一系列的岩石圈活动导致海平面上升，扬子板块处于海侵时期，大量陆源风化物质和生物体被海水所淹没。缺氧还原环境下，在扬子陆棚海和江南边缘过渡带的局限盆地里沉积了一套巨厚的震旦纪碎屑岩及碳酸盐岩建造。缺氧环境下的局限盆地中，海水中的藻类、浮游生物活体在新陈代谢过程中吸附、浓集了

V、P、Mo、Tl、As 等元素。生物遗体经过细菌的菌解作用产生大量的腐殖酸（于酪根的前身），同时产生的 CO_2、CH_4则使沉积界面处于持续稳定的还原状态；硫还原细菌将海水中的硫酸盐还原后生成大量的 S^{2-} 释放，为华南黑色岩系提供了丰富的硫源。

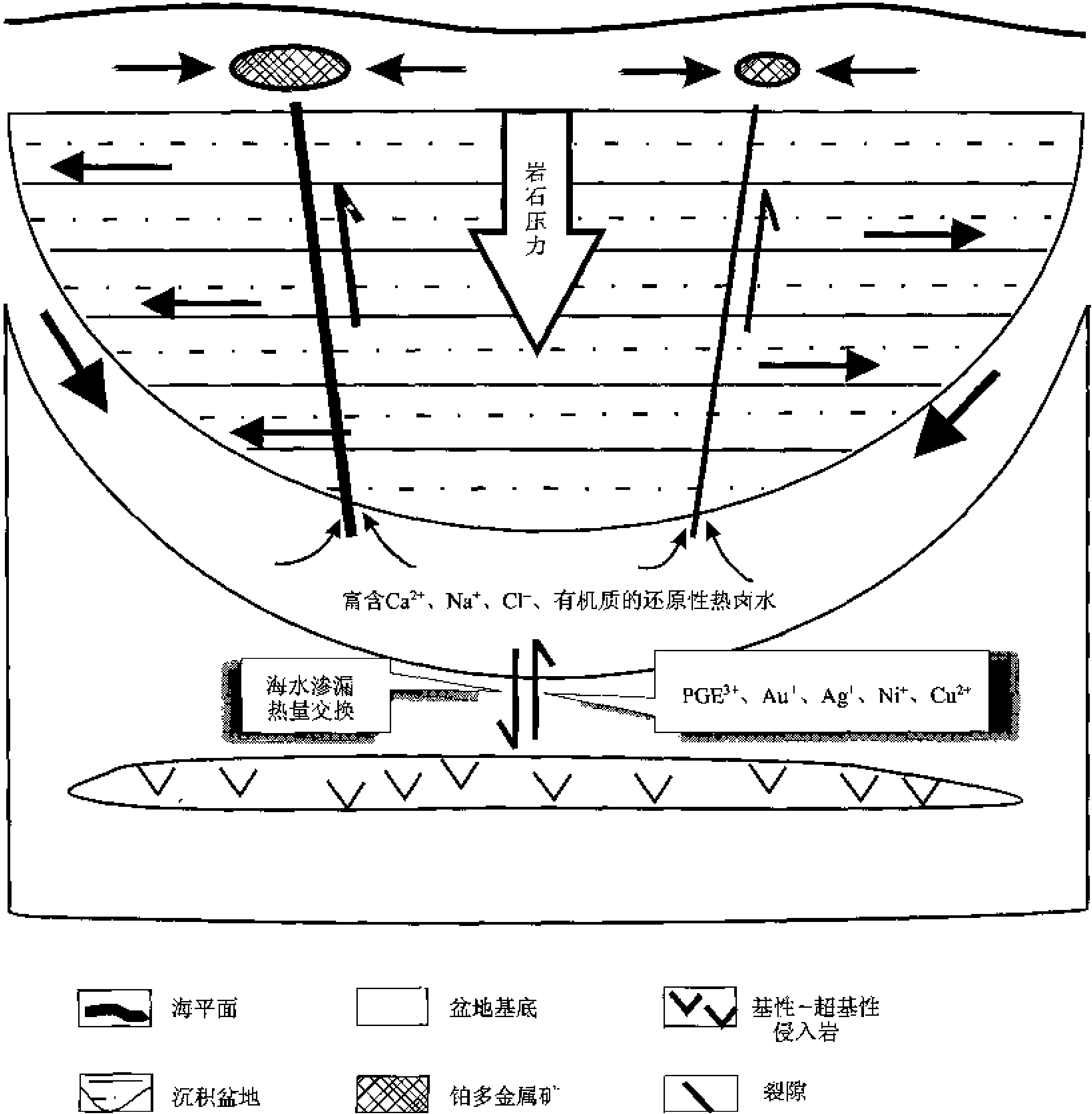


图 6-1　华南黑色岩系铂多金属矿成矿模式图

Fig. 6-1　The diagram show the Metallogenic model of PGE polymetallic deposits in the Lower Cambrian black rock series of South China

盆地建造水在武陵期和雪峰期的构造岩浆活动中受热向热卤水转变，在缺氧的沉积环境下生成了还原的热卤水［>300℃，盐度（w_{NaCl}）大于 35%（eq）］，当静岩压力小于静水压力时，沉积岩中产生大量裂隙和微裂隙，并发生“去流体作用”，混合了雪峰期花岗岩岩浆热液的盆地热卤水（建造水），伴随着花岗岩浆活动中溶解的大量 SiO_2，通过沉积岩中的裂隙涌出；热卤水中的 Fe^{2+} 与海水中的 S^{2-} 结合生成了最早期的胶状黄铁矿。这一时期是铂多金属成矿的第一阶段，即石英-黄铁矿阶段。

不同性质水体混合——“地球化学阱”导致絮凝作用的发生，并加强了混合和絮凝作用，使金属离子和粘土矿物有更多的絮凝和吸附机会，并且粒度逐渐增大，在成岩早期和 H_2S 相互作用形成胶黄铁矿沉淀下来，然后再逐步演化成大颗粒黄铁矿。此为铂多金属成矿的第二阶段，即是黄铁矿阶段。

热卤水不断地汲取碳酸盐基底及基底隐伏的层状侵入岩（武陵期基性－超基性岩浆岩），并与之发生物质交换，从而形成富含双峰式元素组合的 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系的含矿热卤水（基性元素有 PGE、Au、Ag、Fe、Ni、Cu 等，酸性元素有 Mo、Zn、Sn、U、REE 等离子）。在不断增厚的巨厚沉积物压力作用下，沉积岩中的含矿热卤水顺层侧向迁移，PGE^{3+}、Au^{+}可能分别与 HS^{-}、Cl^{-}、S^{2-}、$-COOH$、$-NH_3$、CO_3^{2-}等无机离子或有机离子形成配合物的形式在热液中迁移，并沿着这些微裂隙向上运移与 $NaCl-H_2O$ 体系的海水接触。

海水和含矿热卤水发生不均匀混合，在与越来越多的海水交汇后，含矿热卤水温度、盐度亦随之降低。含矿热液从裂隙中释放的同时，其压力和热量亦随之释放，流体的物理化学条件因此发生突发式的变化，其中大量的金属离子当即沉淀，少量继续侧向迁移沉淀。这可能就是铂多金属矿石呈透镜状分布的主要原因，在野外亦观察到矿体下部有垂向的裂隙分布。在该矿层下伏磷块岩中常见的近乎垂直切割地层的碳酸盐石英网脉可能代表了盆地热卤水上升的通道。在铂多金属矿形成之后，由于后期构造作用的影响，在矿层之上的局部形成了后期碳酸盐石英脉。

含矿热液中的 Fe、Ni、As 等金属离子与 S^{2-} 结合生成胶状黄铁矿、硫钼矿、针镍矿、辉砷镍矿等硫化物和碳酸盐矿物沉积，交代了有机质碎屑中呈胶状存在的藻类、细菌等生物残体。在还原条件下，部分 PGE、Au、Ag 等离子易从高价离子状态被还原成低价金属离子或原子以不可见态被吸附、赋存于硫化物和干酪根中。部分铂多金属还可能与 S^{2-} 生成对硫配合物迁移，或与有机酸配合，在热液中再度迁移聚集。这个时期对应于铂多金属成矿的第三阶段，即碳酸盐－多金属硫化物阶段。

铂多金属矿的成矿作用是早期的岩浆岩构造作用－热液成矿作用－同生沉积作用－生物有机成矿作用，并可能有后期的表生淋滤作用叠加。

第二节　主要依据

一、成矿作用

1. 同生沉积作用

华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿矿床各成矿层位及围岩平行整合，镜下观察岩石结构呈较为规律的水平及近波纹的层理结构，相邻矿层可作岩石柱状剖面对比；下寒武统黑色岩系中富集有一套双峰式（基性＋酸性）的元素组合，主要赋存在铂多金属矿石中，向上黑色页岩及向下磷块岩含量都明显减少。元素组合总体一致性指示各类型岩石的物源一致；成矿元素与共（伴）生元素在地层的分布及空间变化与地层－岩石组合一致，具有同生沉积矿床的地质特征。

2. 生物成矿作用

华南下寒武统牛蹄塘组黑色岩系中存在大量的“微古生物”化石、放射虫、菌落、海绵骨针、腕足类等海底低等生物的有机残体结构（张爱云等，1987；胡凯等，1993；Murowchick et al.，1994），这表明在这套沉积物中菌、藻类得到了空前的繁衍；有机残体大部分被硫化物交代，形成草莓状、竹节状等各种形态的黄铁矿及其他硫化物，指示微生物对铂多金属元素的富集有着十分重要的作用，是微生物参与成矿的直接标志。

从华南黑色岩系中可溶有机质的成熟度参数指标［Ts/（Ts + Tm）］等和不可溶有机质Ⅳ型惰性组分的干酪根类型都反映出有机质演化程度较高。有机质的演化程度和成岩的埋藏深度、热液作用有关，铂多金属矿石所受的热液作用可能最为强烈，磷块岩次之，黑色页岩最弱，出现了部分地层有机质的成熟度倒置现象。预富集于有机质中的铂多金属元素随着有机质在热演化过程中的消耗、缩聚，因而富集于残余有机质－干酪根中，铂多金属矿石的干酪根中 PGE、Au 等元素的含量最高。

3. 热液成矿作用

①华南黑色岩系铂多金属矿层及其围岩黑色页岩、磷块岩样品在其各自的 Al_2O_3 - SiO_2图解上多落于热水成因区。②黑色页岩、铂多金属矿石与其下伏的磷块岩中稀土元素的 δEu 均值分别为 0.70、0.93、1.32，铂多金属矿石和磷块岩的 Eu 显示弱正异常，其 PAAS 标准化的稀土配分曲线稍向上弯曲（图 2－5），显示成矿过程中可能有强还原性热水的参与。③黑色岩系中微量元素的富集，如 Mo、As、Sb、Pb、U、Ba、Cs 的浓度克拉克值为 $n \sim n \times 10^3$；指标参数（如 U/Th 比值远大于 1，Sr/Ba 比值 >0.04）均反映出此套沉积物和正常沉积物不同，为典型的热水沉积物。④华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿成矿期流体，其均一温度峰值为 170℃左右。

4. 表生淋滤作用

Conveney 等（1991）依据晚期黄铁矿比早期黄铁矿含有更多的 Ni、Mo、Se、S 的特征，得出黑色页岩的成矿期后可能还经过了强表生淋滤作用；Jiang 等（2003）据黑色页岩中高含量的 Os，提出表生淋滤作用可能为铂多金属的再富集作出贡献。本书针对稀土元素研究得出，铂多金属矿石及磷块岩的 ΣREE 总量很高，但 HREE 相对亏损；多数样品的 $La_N/Nd_N > 1$，而 $\delta Y > 1.5$，δY 与 δCe 之间不存在明显的相关性，说明沉积后遭受了较强的风化淋滤作用。

二、PGE 来源启示

本书研究结果显示 PGE 的配分模式呈 Os－Rh－Pt－Pd 富集的“W”型，不同于铁质基性－超基性岩的 Pt－Pd 型 PGE 配分模式。说明铂多金属并非直接或完全来自武陵期的基性－超基性岩浆，可能应该来自循环流体对基底武陵期铁质基性－超基性岩浆的汲取后与正常海水混合平衡后的含铂多金属成矿热液。因华南黑色岩系的 PGE 具有 IPGE 富集（以 Os 为主）的特性，可能源于其基底的含铬铁矿的基性－超基性侵入岩。

三、成矿流体

华南黑色岩系铂多金属矿层和其下伏磷块岩中碳酸盐石英网脉的流体包裹体代表主成矿期流体，其均一温度峰值为170℃左右，平均成矿压力为1~2MPa，成矿深度为100~200m。盐度（w_{NaCl}）具双峰式特征，峰值分别为27%~31%（eq）和4%~6%（eq）；矿层之上碳酸盐石英脉中流体包裹体可能代表了晚期成矿流体，其均一温度多为130~170℃之间，盐度（w_{NaCl}）峰值在12%~14%（eq）。

主成矿期成矿流体的$^{3}He/^{4}He$和$^{40}Ar/^{36}Ar$分别为（0.43~26.39）$\times 10^{-8}$（0.003~0.189R_a）和258~287。惰性气体同位素地球化学示踪结合流体包裹体显微测温结果显示，该类矿成矿流体为$CaCl_2-NaCl-H_2O$体系盆地热卤水和$NaCl-H_2O$体系正常海水的混合水。

四、成矿年龄

Horan等（1994）利用Re-Os同位素测年法，进行了加拿大育空Ni-Zn和中国华南遵义和湖南两地Ni-Mo-PGE矿石的年代学研究，其研究的7个样品采自距离400km的两地，仅有4个数据拟合呈一条直线，得出了成矿年龄大约为560Ma。毛景文等（2000）和李胜荣等（2002b）根据各自的研究均对Horan等（1994）的结果提出了质疑，认为其结果误差较大，且Re-Os同位素体系以^{186}Os作标准不合适。因^{186}Os峰在质谱测定中会受到钨峰的干扰，且^{186}Os还是$^{190}Pt-^{186}Os$同位素体系的产物，两者认为进行Re-Os同位素研究时，应采用^{188}Os而不是^{186}Os作标准。毛景文等（2001）针对遵义黄家湾采样7件，其中6件得以等时线加权拟合成一条直线，得出的成矿年龄为（541±16）Ma。李胜荣等（2002b）对遵义中南村、张家界柑子坪、三岔等地铂多金属矿石采样6件，进行了Re和Os含量及同位素测定，得到6个点均匀分布，高度吻合的（541±11）Ma的拟合等时线（表6-1）。

五、铂多金属的迁移富集机制

铂多金属在成矿流体中迁移富集，主要和无机物、有机物配合物的形成、转化和分解密切相关，在溶解度实验中的配合物类型和稳定性研究为阐明贵金属的迁移条件、形式和沉淀机理提供了大量资料（张生、李锦统，1995a、1995b、1995c；胡修棉，2001）。后期的表生淋滤作用使铂多金属进行迁移再分配。

1. 铂多金属迁移和无机物的关系

Jaireth等（1992）和Gammons等（1996）报道过在25~300℃的Pd-氯配合物的热动力学数据，氢氧化物、硫代硫酸盐和有机质可能是在低温、浅表环境下溶解Pt和Pd的主要方式，但这些配合物在增高的温度下变得不稳定（Wood et al.，1992）。因Pt、Pd氯配合物具强稳定性，Pt、Pd、Cu等铂多金属可被氧化的酸性热卤水大量运移（Jaireth，1988；Wilde，1988；Mountain and Wood，1998）。Wood等（1992）提出，溶液中Pt、Pd

的含量若超过 10×10^{-9} 则以氯配合物形式存在；Mountain 和 Wood（1998）提出，在还原的热液中，Cl^- 含量较低，Pt、Pd 可能以对硫配合物形式存在。实验数据亦证明，Pt、Pd 在 200～500℃的对硫化物溶液中的溶解度为 $n\times10^{-7}$ 的条件下，Au 的溶解度可达前两者溶解度的 1～3 倍；Gammons 等（1993）在进行 Ag－Pd 合金的溶解度实验时发现了一种有意义的现象，溶液中溶解的 Ag 可比 Pd 高 3～4 个数量级，且 Pd 具有强烈进入固溶体的能力，其他的 PGE 元素具类似特性。因此，当 PGE 的热液在富含 Au、Ag 的贵金属固溶体矿物的岩石渗流时，先存在的富 Au、Ag 合金将充当溶液中 PGE 的捕捉剂，即通过固溶作用产生的某种热力学力使热液中的 PGE 大量沉淀而与之共生富集。相对更富集 Au、Ag 的铂族矿物源区是 PGE 能够大量活化迁移的必要条件；Wood 等（2002）研究得出 As、Bi、Sb、Se、Te 与 PGE 一起组成难溶的组分，如果富含 PGE 的溶液在中等还原环境遇到富含这些元素的溶液，将会导致 PGE 及其他金属元素的沉淀。

从本书研究的结果可知，成矿流体的主要成分可能为含 Cl^- 的还原性热水溶液，PGE、Au 等贵金属的无机迁移形式应以 $[MCl_4]^-$ 为主，$M[HS]^-$ 为辅，其中在较高温阶段，前者更为稳定。

2. 铂多金属迁移和有机物的关系

经由实验发现有关 PGE 的有机配合物，如富含硫的氨基酸（Mountain and Wood, 1988），自然的腐殖酸和富里酸（McAuliffe et al., 1972；Veljuchanova et al., 1988）。例如，俄罗斯的 Kumtor 贵金属矿中的有机质可从酸溶剂中吸收 7000×10^{-6} Au、6000×10^{-6} Pt、9000×10^{-6} Pd；Jaireth 等（1988）提出，在黄铁矿的影响下，氨基配合物在 100～300℃范围对 Pt 的溶解有重要作用，但在高温下氨基配合物作用不显著；Wood 等（1992）提出，自然溶解的有机酸如富里酸和邻苯二甲酸可能在水溶液中使 Pt 保持可运输状态起了较大作用。Pt 以稳定有机质－酸的胶体悬浮物的形式搬运较为可靠；高振敏等（1997）提出有机质分解出的氨基配合物在低温阶段为贵金属的载体，在高温阶段贵金属随着氨基配合物的解体而富集；林丽（2001）研究拉尔玛金矿生物与有机质成矿作用时，发现沉积时期生物富集的 Au 在生物体中可能主要以有机硫化物的形式存在。在成岩过程中，生物体中富集的 Au 以有机配合物的形式随硅质岩的快速形成而保存，而后随成矿流体迁移，在有机质的成熟和脱碳过程中，离子形态的 Au 在构造有利部位释放并富集成矿。

从以上的研究成果来看，华南黑色岩系富含有机质和硫。氨基配合物、富里酸和有机硫化物可能成为 PGE、Au 等元素的有效载体，随着物理化学条件的改变，PGE、Au 等成矿元素在有利的构造部位富集成矿。

3. 表生淋滤作用与 PGE 活化富集再分配

越来越多的地质迹象表明，Pt、Pd 具较强的表生活动性，Wagner（1929）描述衍生于布什维尔德的杂岩体 Merensky 层的表生 Pt、Pd 矿物，岩体经风化淋滤而在斜长苏长岩的底板重新沉淀出铂族元素（张生，1995d）。水溶液中氯离子对 PGE 在低温条件下水活化迁移起重要作用，硫含量较多时，与 PGE 反应形成的配合物对其活化迁移亦有贡献；李胜荣等（2002a）研究了黑色岩系中原生富“硫钼矿”矿石的铂多金属元素含量，发现黑色页岩中的 Ir、Ru、Rh、Pt、Pd 含量大大降低，说明在表生淋滤过程中，铂族元素发生了明显的迁移。

表 6－1　遵义、张家界地区下寒武统黑色页岩及富铂多金属硫化物层的 Re、Os 同位素比值及模式年龄

Table 6－1　Re, Os isotopic composition and calculated model ages of PGE ploymetallic ores in the Lower Cambrian black rock series of Zunyi and Zhangjiajie

样品号	岩性	产地	样重/g	Re/(μg*·g^{-1})	Os/(μg*·g^{-1})	$^{187}Re/^{188}Os$	$^{187}Re/^{188}Os$	$^{187}Os/^{188}Os$	$^{187}Os/^{186}Os$	模式年龄
ZN10*	富硫钼矿层	遵义中南村	0.20292	7.835(1)	77.77(4)	1211(2)	10100.1	11.59(3)	96.66408	530(6)
ZN02*	富硫钼矿层	遵义中南村	0.20058	1.0032(2)	12.010(3)	866.5(5)	7227.704	8.976(7)	74.86253	561(8)
ZN03*	黄铁矿层	张家界柑子坪	0.10013	0.887(1)	1.355(1)	560.3(9)	4673.07	6.09(2)	50.79243	560(11)
ZP4－2*	块状黄铁矿层	张家界柑子坪	0.20031	3.8559(3)	42.229(9)	979.2(4)	8166.833	9.529(8)	79.47472	530(7)
SC20*	富磷质结核硫化物层	张家界三岔	0.20093	16.537(1)	233.00(3)	626.5(1)	5225.198	6.515(1)	54.33705	541(10)
SC04*	富磷质结核硫化物层	张家界三岔	0.10114	0.21459(3)	10.40(2)	123.1(2)	1026.691	1.961(5)	16.3553	544(36)
HJW－1－1□	镍钼矿石	遵义黄家湾	0.10103	10.438±0.010	133.92±0.012	731.2±1.5		7.397±0.014		541
HJW－1－3□	镍钼矿石	遵义黄家湾	0.10079	10.268±0.010	124.35±0.012	813.3±1.7		8.141±0.015		541
HJW－2－3□	镍钼矿石	遵义黄家湾	0.1006	12.682±0.013	162.14±0.015	736.5±1.6		7.451±0.014		541
ZHL－7□	镍钼矿石	遵义黄家湾	0.10343	10.901±0.010	142.30±0.013	700.9±1.85		7.027±0.013		539
ZHL－7－1□	镍钼矿石	遵义黄家湾	0.10055	12.193±0.012	156.76±0.015	726.3±1.4		7.326±0.014		534
ZHL－7－2□	镍钼矿石	遵义黄家湾	0.10156	11.358±0.011	153.76±0.014	673.2±1.4		6.876±0.013		541
ZHL－7－3□	镍钼矿石	遵义黄家湾	0.10021	10.856±0.011	142.05±0.013	705.9±1.5		7.165±0.013		541
SC1A#	硫化物层	湖南三岔		6.720(12)	65.910(12)		9253(28)		81.44(16)	
SC1F#	硫化物层	湖南三岔		2.916(6)	32.745(6)		7485(22)		68.77(12)	
TES12#	硫化物层	遵义天鹅山		0.8959(1.6)	10.53(2)		7030(21)		68.58(13)	
TES8A#	硫化物层	遵义天鹅山		1.704(3)	183.69(4)		7236(22)		63.40(13)	560 (平均)
GZP4E#	硫化物层	张家界柑子坪		10.28(20)	108.9(2)		9359(28)		94.87(18)	
GZP5I#	硫化物层	张家界柑子坪		5.55(10)	65.62(12)		6780(20)		64.64(12)	
DP4A14#	硫化物层	张家界大坪		15.03(30)	176.7(4)		7009(21)		68.21(12)	

注：* 示李胜荣等(2002b)；□示毛景文等(2001)；#示 Horan 等(1994)。

与其他矿石标本相比较而言，本书所测试的200209风化矿石标本的Os、Ru、Au、Ag含量明显偏低，Pt、Pd则偏高（表4-2），符合前人的表生淋滤作用会使PGE等铂多金属元素迁移再分配观点。

第七章 主要结论

(1) 华南下寒武统黑色岩系的铂多金属矿沉积于边缘海环境的局限盆地中，其成矿受断裂控制，各矿点均沿断裂平行分布。黑色岩系的分布区域有微弱的岩浆构造活动。

(2) 华南黑色岩系的岩石序列（由下往上）为：震旦系白云岩及古风化壳层、寒武系黑色含磷质结核重晶石岩、寒武系含磷质黑色硅质岩、寒武系黑色磷块岩、寒武系富 Ni－Mo－PGE 黑色页岩矿层、寒武系“多元素矿化”黑色页岩、寒武系黑色页岩等。

(3) 华南黑色岩系铂多金属矿的成矿分为 3 个阶段，即石英－黄铁矿阶段、黄铁矿阶段、碳酸盐－多金属硫化物阶段，以后两个阶段为主。铂多金属矿石中含有多种硫化物，如胶状硫钼矿、黄铁矿、针镍矿、黄铜矿、辉砷镍矿、黝铜矿等。

(4) 华南黑色岩系的岩石地球化学信息指示热液成矿作用在铂多金属矿的成矿过程中非常重要。主要证据如下：①华南黑色岩系铂多金属矿层及其围岩黑色页岩、磷块岩样品在其 $Al_2O_3-SiO_2$图解上多落于热水成因区；②黑色页岩、铂多金属矿石与其下伏的磷块岩中稀土元素的 δEu 平均值分别为 0.70、0.93、1.32，显示成矿过程中可能有强还原性热水的参与；③黑色岩系中微量元素的富集，如 Mo、As、Sb、Pb、U、Ba、Cs 的浓度克拉克值为 $n \sim n\times10^3$；④指标参数（如 U/Th 比值远大于 1，Sr/Ba 比值 >0.04）均反映出此套沉积物和正常沉积物不同，为典型的热水沉积物。

(5) 华南下寒武统黑色岩系赋存一套双峰式元素组合，如基性元素组合：Fe、Ni、Cr、Cu、PGE，酸性元素组合：Mo、Pb、Zn、B、W、Sn、REE、U 等。这些元素均在铂多金属矿石中最为富集，在围岩磷块岩、黑色页岩中含量依次大大减少，但 REE、Y 和 U 在磷块岩中相当富集。

(6) 铂多金属矿石及其围岩黑色页岩、磷块岩的有机碳含量最高可达 14.335%，表明有机质在成矿过程中发挥了极其重要的作用。无论是正构烷烃、类异戊二烯烃，还是甾烷、三环萜烷、藿烷、卡达烯等均指示物质来源于寒武纪海中的菌藻类生物，沉积环境为还原环境。从成熟度参数指标和不可溶有机质——干酪根类型为Ⅳ型惰性组分都反映出有机质演化程度较高。有机质演化程度和成岩的埋藏深度、热液作用有关，铂多金属矿石所受的热液作用最为强烈，磷块岩次之，黑色页岩最弱，出现部分层位有机质成熟度倒置现象。矿石内干酪根量最少，却富集了最高含量的 PGE、Au。

(7) 铂多金属矿石及其围岩的 PGE 均富集 Os、Rh、Pt、Pd，PGE 的原始地幔配分曲线显示为“W”型。铂多金属矿石的 PGE 平均含量高达 212.76×10^{-9}，远远高于其上覆的黑色页岩及下伏的磷块岩、硅质岩、碳酸盐岩。矿石中超常富集的 PGE 主要赋存在干酪根和黄铁矿中，矿石中干酪根的 PGE 平均含量高达 2556.51×10^{-9}，为对应全岩 PGE 含量的 37.61 倍；矿石中黄铁矿 PGE 平均含量高达 776.89×10^{-9}，为对应全岩 PGE 含量的 11.43 倍。PGE 来源可能与地外物质、原始地幔无关，可能来自循环流体对基底隐伏的

武陵期基性侵入岩（铁质基性－超基性岩浆）的汲取后与海水混合平衡的含矿热液，铂多金属矿石的 PGE 可能来自含铬铁矿的层状侵入岩，其 IPGE（以 Os 为主）值异常高。PGE 在还原热液成矿流体中可能与 HS^-、S^{2-}、Cl^- 等离子结合生成无机配合物或与 $-COOH$、$-NH_3$等有机酸生成有机金属配合物形式迁移富集。带能谱仪（EDS）高分辨率的透射电镜（HRTEM）观测显示超常富集的 PGE、Au 可能以与有机官能团配合的不可见有机、无机结合态和吸附态赋存在岩石中。

（8）华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中存在两种不同体系的流体包裹体，Ⅰ类为具中低盐度和 $NaCl-H_2O$ 体系者，其均一温度介于 106.9～286.4℃，盐度（w_{NaCl}）为 0.8%～21.8%（eq）；Ⅱ类为具中高盐度和 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系者，其均一温度为 120.1～269.6℃，盐度（w_{NaCl}）介乎 11.4%～31.4%（eq）。Ⅱ类流体包裹体在此类矿床是首次确定。

（9）铂多金属矿层和其下伏磷块岩中碳酸盐石英网脉的流体包裹体代表主成矿期流体，其均一温度峰值为 170℃左右，平均成矿压力为 1～2MPa，成矿深度为 100～200m。盐度（w_{NaCl}）具双峰式特征，峰值分别为 27%～31%（eq）和 4%～6%（eq）；矿层之上碳酸盐石英脉中流体包裹体可能代表了晚期成矿流体，其均一温度多为 130～170℃，盐度（w_{NaCl}）峰值在 12%～14%（eq）。主成矿期成矿流体的$^3He/^4He$ 为 0.43×10^{-8}～26.39×10^{-8}，R/R_a 介于 0.003～0.189，$^{40}Ar/^{36}Ar$ 为 258～287。惰性气体同位素地球化学示踪结合流体包裹体显微测温结果显示：该类矿成矿流体为 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系盆地热卤水和 $NaCl-H_2O$ 体系正常海水的混合水。

（10）早加里东期，新元古代一系列的岩石圈活动导致海平面上升，扬子板块处于海侵时期，大量陆源风化物质和生物体被海水所淹没，在扬子陆棚海和江南边缘过渡带的局限盆地里沉积了一套巨厚的细粒碎屑岩和碳酸盐岩等沉积物。盆地建造水在武陵期和雪峰期的构造岩浆活动中受热向热卤水转变，在缺氧富有机质的沉积环境下生成了还原的热卤水（>300℃，盐度（w_{NaCl}）大于 35%（eq）），热卤水不断地汲取碳酸盐基底及隐伏的侵入岩（武陵期基性－超基性岩），与之发生物质交换，从而生成了富含双峰式元素组合的 $CaCl_2-NaCl-H_2O$ 体系含矿热卤水（基性元素有 PGE、Au、Ag、Fe、Ni、Cu，酸性元素有 Mo、Zn、Sn、U、REE 等离子）。在不断增厚的巨厚沉积物压力作用下，沉积岩中的含矿热卤水侧向迁移，PGE^{3+} 等离子主要分别以 Cl^-、HS^-、S^{2-} 配合物方式在热液中迁移，并沿着沉积岩中的微裂隙向上运移与 $NaCl-H_2O$ 体系的海水接触。流体混合作用导致成矿流体物理化学条件的改变，有利于 Ni、Mo、V 和 PGE 等成矿元素沉淀，最后在早寒武世（541.3±16Ma）形成黑色岩系铂多金属矿。在该矿层下伏磷块岩中常见的近乎垂直切割地层的碳酸盐石英网脉可能代表了盆地热卤水上升的通道。在铂多金属矿形成之后，由于后期构造作用的影响，在矿层之上局部形成了后期碳酸盐石英脉。

（11）铂多金属矿的成矿作用有早期的岩浆岩构造作用－热液成矿作用－同生沉积作用－生物有机成矿作用，并可能有后期表生风化淋滤作用的叠加。

参 考 文 献

鲍振襄，陈放．1997a．湘西北黑色岩系中贵金属矿化地质特征及成矿控制因素［J］．有色金属矿产与勘查，6（2）：88～94

鲍振襄．1997b．湖南西北部黑色岩系中的贵金属矿化［J］．矿物岩石，17（4）：70～77

鲍振襄，万榕江，包觉敏．2001．湘西北镍钼矿床特征与成因［J］．湖北地矿，15（1）：14～32

彼得斯 K E，莫尔多万 J M．1995．生物标记化合物指南——古代沉积物和石油中分子化石的解释［M］．北京：石油工业出版社

别风雷，孟繁聪．1999．具有潜力的重要资源类型——黑色岩系铂多金属矿床［J］．矿产保护与利用，3：37

陈迪云，章邦桐，陈培荣等．1995．论570矿床稀土元素特征及地球化学演化［J］．矿床地质，14（1）：35～43

陈其英，陈孟莪，李菊英．2000．沉积磷灰石形成中的生物有机质因素［J］．地质科学，35（3）：316～324

陈孝红，汪啸风．2000．湘西地区晚震旦世—早寒武世黑色岩系的生物和有机质及其成矿作用［J］．华南地质与矿产，1：16～23

陈永清，夏庆霖，刘红光．2003．黑色页岩建造中的贵金属矿产评价研究［J］．地球物理学进展，18（2）：261～268

初凤友，陈丽蓉，石学法．1995a．大西洋中脊热液黄铁矿的标型演化特征研究［J］．科学通报，40（12）：1119～1121

初凤友，陈丽蓉，申顺喜等．1995b．南黄海自生黄铁矿成因及其环境指示意义［J］．海洋与湖沼，26（3）：227～233

储雪蕾，孙敏，周美夫．2001．化学地球动力学中的铂族元素地球化学［J］．岩石学报，17（1）：112～122

东野脉兴．1996．上升洋流和陆缘坻［J］．化工矿产地质，18（3）：156～162

东野脉兴．2001．扬子地块陡山沱期与梅树村期磷矿区域成矿规律［J］．化工矿产地质．23（4）：193～207

范德廉，叶杰，杨瑞英等．1987．扬子地台前寒武－寒武纪界限附近的地质事件与成矿作用［J］．沉积学报，5（3）：81～95

范德廉，刘铁兵，叶杰．1991．黑色岩系成岩成矿过程中的生物地球化学作用［J］．岩石学报，2：65～71

范德廉，张焘，叶杰．1998．缺氧环境与超大矿床的形成［J］．中国科学（D辑），28（S）：57～61

范德廉，张焘，叶杰等．2004．中国的黑色岩系及其有色矿床［M］，北京：地质出版社

菲尔普 P R．1987．生物标志化合物——谱图和应用［M］．北京：科学出版社，（傅家谟，盛国英等译）

冯彩霞，刘家军．2002．鄂西南双河渔塘坝硒矿区硅质岩地球化学特征［J］．吉林大学学报（地球科学版），32（1）：21～25

傅家谟，秦匡宗．1995．干酪根地球化学［M］．广州：广东科技出版社

甘朝勋，韦天蛟，王立亭．1998．贵州省地质与矿产调查史略（下）［J］．贵州地质，15（1）：79～87

高振敏，罗泰义，李胜荣．1997．黑色岩系中贵金属富集层的成因：来自固定铵的佐证［J］．地质地球化学，1：18～23

高振敏，李胜荣．1998．铂族元素低温富集矿化研究［J］．矿床地质，（S）：393～396

高振敏，李胜荣．1998．湘黔下寒武统黑色岩系中贵金属的低温迁移［M］，低温地球化学（涂光炽等著），科学出版社，76～92

韩吟文，马振东，张宏飞等．2003．地球化学［M］．北京：地质出版社

胡凯，刘英俊，贾蓉芬等．1993．低温热液条件下有机质富集金机理的实验研究［J］．中国科学（B辑）23（8）：879～888

胡凯．1998．金矿床中的有机质及其有机成矿作用［J］．矿物岩石地球化学通报，17（2）：71～76

胡凯，翟建平，刘英俊等．1999．一种含金建造中的有机载体——干酪根［J］．科学通报，44（1）：84～88

胡明安，罗学常，高广立．1998．有机质成熟异常及生物标志物的矿床学意义［M］．武汉：中国地质大学出版社

胡瑞忠，毕献武，Turner G 等．1997．云南马厂箐铜矿黄铁矿流体包裹体 He－Ar 同位素体系［J］．中国科学（D辑），27（6）：503～508

胡瑞忠，钟宏，叶造军等．1998．金顶超大型铅锌矿床氦氩同位素地球化学［J］．中国科学（D辑），28（3）：

208 ~ 213

胡修棉，王成善，李祥辉. 2001a. 大洋缺氧事件的碳稳定同位素响应［J］. 成都理工大学学报，28（1）：1 ~ 6

胡修棉，王成善，李祥辉. 2001b. 藏南海相白垩纪碳酸盐碳稳定同位素演化与古海洋溶解氧事件［J］. 自然科学进展，11（7）：721 ~ 728

黄伯均，Peter R Buseck. 1987. 前寒武纪干酪根微结构的高分辨电镜结构研究［J］. 矿物学报，7：315 ~ 322

黄富荣. 1995. 云南滇池地区下寒武统磷块岩的稀土元素特征及其地球化学演化［J］. 稀土，16（4）：48 ~ 51

季斯特列尔 B B. 1997. 俄罗斯干谷矿床中的铂族金属存在形式及其成因［J］. 国外地质科技，7：37 ~ 42

贾建业，袁守锋，吴建设等. 1996. 黄铁矿中金的赋存状态和存在形式研究［J］. 西北地质，17（3）：27 ~ 31

姜乃煌，张水昌，林永汉等译. 1995. 生物标志化合物指南——古代沉积物和石油分子化石的解释［M］. 北京：石油工业出版社

李超，彭平安，盛国英等. 1999. 前寒武纪有机质研究进展［J］. 科学通报，44（21）：2251 ~ 2261

李超，彭平安，盛国英等. 2001. 蓟县剖面元古宙沉积物（1.8 ~ 0.85Ga）中的生物标志化合物特征［J］. 地学前缘，8（4）：453 ~ 462

李任伟，张淑坤，雷加锦等. 1996. 震旦纪地层黄铁矿硫同位素组成时空变化特征及扬子地块与新元古代超大陆的讨论［J］. 地质科学，3（13）：209 ~ 217

李任伟，卢家烂，张淑坤等. 1999. 震旦纪和早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成［J］. 中国科学（D 辑），29（4）：351 ~ 357

李胜荣，高振敏，陈南生. 1994. 试论铂族元素地球化学示踪体系［J］. 矿物岩石地球化学通报，1：36 ~ 37

李胜荣. 1994. 湘黔地区下寒武统黑色岩系金银铂族元素地球化学研究［D］. 中国科学院地球化学研究所博士后科研论文

李胜荣，高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式［J］. 矿物学报，15（2）：225 ~ 229

李胜荣，高振敏. 1996. 湘黔地区下寒武统黑色岩系热演化条件［J］. 地质地球化学，4：30 ~ 34

李胜荣，高振敏. 2000. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪［J］. 中国科学（D 辑），30（2）：169 ~ 174

李胜荣，肖启云，申俊峰等. 2002a. 贵州遵义下寒武统黑色岩系中贵金属的表生活动性初探［J］. 自然科学进展，12（6）：612 ~ 616

李胜荣，肖启云，申俊峰等. 2002b. 湘黔下寒武统铂族元素来源与矿化年龄的 Re - Os 同位素制约［J］. 中国科学（D 辑），32（7）：568 ~ 575

李有禹，陈淑珍. 1994a. 湘西北地区镍钼多金属矿床的成因归属［J］. 湖南地质，13（2）：75 ~ 78

李有禹，陈淑珍，翟玉琛等. 1994b. 湘西北地区镍钼多金属矿床成矿物质来源新论证［J］. 地质与勘探，3：15 ~ 19

李有禹. 1995. 湘西北下寒武统黑色页岩伴生元素研究新进展［J］. 矿床地质，14（4）：346 ~ 354

李有禹. 1997. 湘西北镍钼多金属喷气沉积矿床的地球化学特征［J］. 地球化学，16（3）：89 ~ 96

梁有彬，朱文凤. 1995. 湘西北天门山地区镍钼矿床铂族元素富集特征及成因探讨［J］. 地质找矿论丛，10（1）：55 ~ 65

梁有彬，刘同有等. 1998. 中国铂族元素矿床［M］. 北京：冶金工业出版社

林丽. 1994. 有机质、粘土矿物吸附和释放金的实验研究及地质意义［J］. 四川地质学报，14（4）：276 ~ 279

林丽. 1998. 菌藻生物在成矿作用中的富金实验模拟［J］. 地球化学，27（6）：559 ~ 565

林丽. 2001. 拉尔玛金矿生物 - 有机质成矿作用［J］. 矿物岩石地球化学通报，20（2）：79 ~ 83

刘凤山，王登红. 2000. 中国铂族元素矿床找矿方向初探［J］. 中国区域地质，19（2）：434 ~ 439

刘洪文. 2002. 铂族元素矿床特征及成因分类探讨［J］. 吉林地质，21（4）：1 ~ 8

刘家仁. 1999. 试谈织金磷矿的综合利用问题［J］. 贵州地质，16（3）：253 ~ 258

刘魁梧，陈其英. 1994. 磷块岩的胶结作用［J］. 地质科学，29（1）：62 ~ 70

刘文均，卢家烂. 2000. 湘西下寒武统有机地化特征——MVT 铅锌矿床有机成矿作用研究（Ⅲ）［J］. 沉积学报，18（2）：290 ~ 296

刘英俊，曹励明，李兆麟等.1984. 元素地球化学［M］. 北京：科学出版社

刘英俊，曹励明等.1987. 元素地球化学导论［M］. 北京：地质出版社

罗泰义，张欢，李晓彪等.2003. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征［J］. 矿物学报，23（4）：296～302

毛景文，张光第，杜安道等.2001. 遵义黄家湾镍钼铂族元素矿床地质、地球化学和 Re－Os 同位素年龄测定——兼论华南寒武系底部黑色页岩多金属成矿作用［J］. 地质学报，75（2）：234～243

钱让清.2002. 质子探针研究微细粒金的赋存状态及黄铁矿标型特征——以皖南地区金矿成矿带为例［J］. 中国科学技术大学学报，32（4）：481～492

任纪舜.1991. 论中国大陆岩石圈构造的基本特征［J］. 中国区域地质，（2）：189～293

沈昆，张泽明，Van den Kerkhof A M 等.2003. 南苏鲁超高压榴辉岩中罕见的原生高密度盐水溶液包裹体［J］. 科学通报，48（10）：1076～1081

孙晓明，徐克勤，任启江等.1996. 吉南太古宙高级变质地体及金矿床［M］. 北京：地质出版社

孙晓明，Norman D I，孙凯等.1999. 粤中长坑金银矿成矿流体 N_2－Ar－He 示踪体系［J］. 中国科学（D 辑），29（3）：240～246

孙晓明，王敏，薛婷等.2003. 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中黄铁矿流体包裹体 He－Ar 同位素体系及其矿床成因意义［J］. 高校地质学报，9（4）：661～666

孙晓明，熊德信，王生伟等.2006. 云南哀牢山金矿带墨江金镍矿床铂族元素（PGE）地球化学及其对矿床成因的制约［J］，矿床地质，25（4）：438～446

孙晓明，熊德信，王生伟等.2006. 云南大坪金矿白钨矿惰性气体同位素组成特征及其成矿意义［J］，岩石学报，22（3）：725～732

孙晓明，徐莉，翟伟等.2006. CCSD HP－UHP 变质岩中石英脉和东海水晶流体包裹体惰性气体同位素组成及其成因指示意义［J］. 岩石学报，22（7）：1999～2008

唐世荣，王东安，李任伟等.1997. 湘川地区震旦－寒武系硅质岩的有机岩石学研究［J］. 沉积学报，3：54～59

陶永和.1997. 寒武系磷矿主要化学组分定量关系式［J］. 云南地质，16（1）：59～67

田升平.2000. 中国磷矿基本特征及分布规律［J］. 化工矿产地质，22（1）：11～16

涂光炽.2000. 初议铂族元素成矿及找矿问题［J］. 有色金属矿产与勘查，9（1～2）：2

王敏，孙晓明，马名扬.2004a. 黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义［J］. 矿床地质，23（4）：484～493

王敏，孙晓明，马名扬.2004b. 华南黑色岩系铂多金属矿成矿流体地球化学及其矿床成因意义［J］. 中山大学学报，43（4）：98～102

王启军，陈建渝.1988. 油气地球化学［M］. 武汉：中国地质大学出版社

王淑玲.2001. 铂族金属资源的现状及研究对策［J］. 中国地质，28（8）：23～27

王铁冠，Simoneit B R T S，Philp R P 等.1990a. 龙潭沟含沥青砂岩的生物标志物组合——一个元古宙储层沥青的研究［A］：蒋良朴. 生物标志物地球化学研究［C］. 武汉：中国地质大学出版社

王铁冠等.1990b. 生物标志化合物地球化学研究［M］. 武汉：中国地质大学出版社，14

温汉捷.1999a. 硒的矿物学、地球化学及成矿机制——以拉尔玛硒－金矿床和若干含硒建造为例［D］. 中国科学院贵阳地球化学研究所博士论文

温汉捷，裘愉卓.1999b. 拉尔玛硒－金矿床元素有机/无机结合态及硒的赋存状态研究［J］：Science China（series D），29（5）：426～432

温汉捷，裘愉卓，刘世荣.2003. 硒在干酪根中的两种不同的赋存状态：TEM 证据［J］. 地球化学，32（1）：21～28

吴朝东，陈其英.1999a. 湘西磷块岩的岩石地球化学特征及成因［J］. 地质科学，34（2）：213～222

吴朝东，陈其英，雷家锦.1999b. 湘西震旦—寒武纪黑色岩系的有机岩石学特征及其形成条件［J］. 岩石学报，15（1）：453～461

吴朝东，杨承运，陈其英.1999c. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义［J］. 岩石矿物学杂志，18（1）：26～39

吴朝东 . 1999d. 湘西黑色岩系沉积演化与含矿序列 [J] . 沉积学报, 17 (2): 167 ~ 175

吴朝东 . 2000. 湘西震旦——寒武纪交替时期古海洋环境的恢复 [J] . 地学前缘, 7 (S): 45 ~ 57

吴朝东, 申延平, 侯泉林 . 2001. 湘西黑色岩系铂族元素地球化学特征及富集因素 [J] . 自然科学进展, 11 (5): 507 ~ 513

吴庆余, 刘志礼, 盛国英等 . 1986. 前寒武纪富藻燧石层中的生物标志化合物 [A] . 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报 (生物标志物和干酪根) [C] . 贵阳: 贵州人民出版社, 111 ~ 121

吴祥和, 韩至钧, 蔡继锋等 . 1999. 贵州磷块岩 [M] . 北京: 地质出版社

夏学惠, 刘昌涛, 闫飞等 . 1999. 河北兴隆地区硫化物黑色页岩地球化学及海底喷气成因研究 [J] . 地球化学, 28 (5): 496 ~ 504

项礼文等 . 1981. 中国地层 4, 中国的寒武系 [M] . 北京: 科学出版社

谢树成, 梁斌, 郭建秋等 . 2003. 生物标志化合物与相关的全球变化 [J] . 第四纪研究, 23 (5): 521 ~ 528

邢树文, 孙景贵, 刘洪文 . 2002. 高碳黑色页岩型铂族元素矿床的成矿性探讨 [J] . 地质与勘探, 38 (6): 17 ~ 21

杨卫东, 肖金凯, 于炳松等 . 2001. 滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续开发战略 [M] . 北京: 地质出版社.

叶杰, 范德廉 . 2000. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征 [J] . 矿物岩石地球化学通报, 11 (2): 95 ~ 102

叶连俊, 陈其英, 赵东旭等 . 1989. 中国磷块岩 [M] . 北京: 科学出版社

易发成, 高振敏 . 1996. 黑色岩系中铂族元素地质地球化学特征 . 地球科学进展 [J], 11 (3): 275 ~ 281

尹崇玉, 高林志, 邢裕盛 . 2002. 贵州瓮安陡山沱期矿化生物群的研究进展和意义 [J] . 地球学报, 23 (1): 7 ~ 54

尹崇玉, 高林志, 岳昭 . 2003. 震旦纪陡山沱期疑源类 *Tianzhushania* 属研究进展 [J] . 地质通报, 22 (2): 87 ~ 94

于炳松, 裘愉卓 . 1998. 贵州地区新元古代—三叠纪沉积岩中稀土元素地球化学特征与地壳演化 [J] . 现代地质, 12 (2): 173 ~ 179

于炳松, 陈建强, 李兴武等 . 2002. 塔里木盆地下寒武统底部黑色页岩地球化学及其岩石圈演化意义 [J] . 中国科学 (D 辑), 25 (5): 374 ~ 382

曾凡刚, 程克明 . 1998a. 华北地区下古生界海相烃源岩饱和烃生物标志物地球化学特征 [J] . 地质地球化学, 26 (3): 25 ~ 32

曾凡刚, 妥进才, 李源等 . 1998b. 广西 3 种褐煤芳烃生物标志物组合特征 [J] . 北京大学学报 (自然科学版), 34 (6): 793 ~ 800

曾明果 . 1998. 遵义黄家湾镍钼矿地质特征及开发前景 [J] . 贵州地质, 15, 57 (4): 305 ~ 310

曾贻善, 姜士军 . 1996. 金在黄铁矿表面沉淀机理的实验研究 [J] . 地质科学, 31 (1): 90 ~ 96

曾贻善, 刘家齐 . 1997. 矿物流体包裹体中的羧酸 [J] . 矿物岩石地球化学通报, 16 (1): 1 ~ 6

曾志刚, 秦蕴珊, 翟世奎 . 2000. 大西洋中脊 TAG 热液区硫化物中流体包裹体的 He - Ne - Ar 同位素组成 [J] . 中国科学 (D 辑), 30 (6): 628 ~ 633

张爱云, 伍大茂, 郭丽娜等 . 1987. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义 [M] . 北京: 科学出版社

张光弟, 毛景文, 熊群尧 . 2001. 中国铂族金属资源现状与前景 [J] . 地球学报, 22 (2): 107 ~ 109

张光弟, 李九玲, 熊群尧等 . 2002. 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式 [J] . 矿床地质, 21 (4): 377 ~ 385

张生, 李锦统 . 1995a. 金、铂的热液矿化共生机制 [J] . 矿物岩石地球化学通报, 1: 21 ~ 22

张生, 李锦统 . 1995b. 热液过程贵金属的共生分离机制 [J] . 地质科技情报, 14 (2): 63 ~ 68

张生, 李锦统 . 1995c. PGE 和金的热液共生富集机制初探 [J] . 贵金属地质, 4 (2): 86 ~ 89

张生 . 1995d. 铂族元素表生与热液活动性的地质证据和实验研究 [J] . 地质地球化学, 3: 7 ~ 28

张永源 . 1974. 贵州某含稀土磷块岩矿床地质特征及矿石选冶实验 [A] . 全国稀有元素地质会议论文集 (第一集) [C] . 北京: 地质出版社, 308 ~ 314

赵葵东, 蒋少涌, 肖红权等 . 2002. 大厂锡 - 多金属矿床成矿流体来源的 He 同位素证据 [J] . 科学通报,

47 (8): 632 ~ 635

赵振华.1997. 微量元素地球化学原理 [M]. 北京: 科学出版社

中国科学院矿床地球化学开放研究实验室.1997. 矿床地球化学 [M]. 北京: 地质出版社

中国科学院地球化学研究所, 有机地球化学与沉积学研究室.1982. 有机地球化学 [M]. 北京: 科学出版社

庄汉平, 卢家烂.1996. 与有机质有成因联系的金属矿床 [J]. 地质地球化学, 4: 6 ~ 11

Andy W, Alaster E, Alexander Y. 2003. Unconventional deposits of Pt and Pd: a review with implications for exploration [J]. SEG News Letter, 52: 1, 10 ~ 18

Arehart G B, Chryssouls S L, Kesler S E. 1993. Gold and arsenic in iron sulfide from sediment – hosted disseminated gold deposits: Implications for depositional processes [J]. Economic Geology, 88: 171 ~ 185

Azevedo D A, Aquino N F R. 1992. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite [J]. Organic Geochem., 18: 9 ~ 16

Baker D R, Claypool G E. 1970. Effects of incipient metamorphism on organic matter in mudrock [J]. Bull. AAPG, 54: 456 ~ 468

Barnes S J, Naldrett A J, Corton M P. 1985. The origin of the fractionation of platinum – group elements in terrestrial magmas [J]. Chemical Geology. 53: 303 ~ 323

Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare earths in the penge and kuruman iron – formation, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. Precambrian Research, 79: 37 ~ 55

Bechtel A, Ghazi A M, Elliott W C, et al.. 2001. The occurrences of the rare earth elements and the platinum group elements in relation to base metal zoning in the vicinity of Rote Faule in the Kupferschiefer of Poland [J]. Applied Geochemistry, 16: 375 ~ 386

Bendoritis J G. 1974. Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum – aromatic trircrpenes and bicyclic sesquiterpenes [M]. In: B. Tissot and F. Bienner (Editors), Adv. In Organic Geochemistry, 1973, Editions Technip Paris, 209 ~ 224

Bonnoit C C, Flicoteaux R. 1989. Distribution of rare – earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products [J]. Chem. Geol., 75: 311 ~ 328

Brawn P E. 1989. Flincor: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data [J]. American Mineralogist, 74: 1390 ~ 1393

Brown P E, Hargemann S G. 1995. MacFlincor and its application to fluids in Archean lide – gold deposits [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59 (15): 3943 ~ 3952

Burnard P G, Hu R Z, Turner G, et al. 1999. Mantle, crustal and atmospheric noble gases in Ailaoshan gold deposits, Yunnan Province, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 63: 1595 ~ 1604

Cabri L J, Chryssouls S L, De Villiers J P R, et al.. 1989. The nature of "invisible" gold in arsenopyrite [J]. The Canadian Mineralogist, 27: 353 ~ 362

Chen N S, Coveney R M Jr. 1989. Ores in metals – rich shales of Southern China [J]. U S. Geological Survey, Circular. 1037: 7 ~ 8

Connan J, Bouroullec J, Dessort D, et al.. 1980. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 12: 1 ~ 17

Coveney R M Jr, Chen N S. 1991. Ni – Mo – PGE – Au rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States [J]. Mineralium Deposita, 26: 83 ~ 88

Coveney R M Jr, Murowchick J B, Grauch R I, et al.. 1992a. Gold and platinum in shales with evidence against extraterrestrial sources of metals [J]. Chemical Geology, 99: 104 ~ 114

Coveney R M Jr, Murowchick J B, Grauch R I, et al.. 1992b. Field in relations, origins and resource Implications for platiniferous molybdenum – nickel ores in black shales of South China [J]. Exploration and Mining Geology, 1 (1): 21 ~ 28

Coveney R M Jr, 2003. Re – Os dating of polymettallic Ni – Mo – PGE – Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its Geological Significance – A discussion [J]. Economic Geology, 98: 661 ~ 665

Djerassi C. 1981. Recent studies in the marine sterol field [J]. Pure and Applied Chemistry, 53: 873 ~ 890

Fan Delian. 1983. Poly elements in the Lower Cambrian black shales series in Southern China [C]. In: The Significance

of Trace Metals in Solving Petrogenetic Problem and Controversies. Augustithis. S. S. Ed. Theophrastus Publications S. A. Athens, 447 ~ 474

Grammons C H, Bloom M S, Yu Y. 1993. Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of Pts and Pds in aqueous sulfide solutions at 300℃ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 2451 ~ 2467

Gammons C H. 1996. Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and Palladium. V. Equilibria between Pt metal, Pt (II) and Pt (IV) chloride complexes at 25℃ to 300℃ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60: 1683 ~ 1694

Genkin A D, Bortnikov N S. 1998. A multidisplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation [J]. Economic Geology, 93: 463 ~ 468

Giordano T H. 1994. Metal transport in ore fluids by organic ligand complexation (Chapter11) [M]. In: Pittman E D and Leman M D. Ed. Organic Acids in Geological Processes. Berlin Heidelberg: Springer – Verlag, 319 ~ 354

Grauch R I, Murowchick J B, Conveney R M Jr, et al.. 1991. Extreme concentration of Mo, Ni, PGE, and Au in anoxic marine basins, China and Canada [C], in Pagal, M, and Leroy, J, Eds., Source, Transport, and Deposition of metals: Rotterdam, A. A. Balkema, 531 ~ 534

Han J, Calvin M. 1969. Occurrence of C_{22} – C_{25} isoprenoids in Bell Creek crude oil [J]. Geochim. Cosmoschim. Acta, 33: 733 ~ 742.

Hiroto Kimura 等. 2002. 前寒武纪—寒武纪边界处的海洋缺氧事件 [J]. 海洋地质动态, 18 (4): 33 ~ 35 (文凤英编译)

Holser W T. 1997. Evaluation of the application of rare – earth elements of paleoceanography [J]. Palaeogeogr., Paleoclimatol., Palaeoecol., 132: 309 ~ 323

Horan M F, Mogan J, Wgrauch R I, et al.. 1994. Rhenium and Osmium isotope in black shales and Ni – Mo – PGE – rich Sulfide Layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou Provinces, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58: 257 ~ 265

Hu R Z, Burnard P G, Turner G, et al.. 1998. Helium and argon isotope systematics in fluid inclusions of Machangqing copper deposit in west Yunnan Province, China [J]. Chemical Geology, 146: 55 ~ 63

Hulbert L J, Gregoire C D, Carne R C. 1992. Sedimentary, nickel, zinc and platinum – group – element mineralization in Devonian black shales at the Nick Property, Yukon, Canada: a new deposit type [J]. Exploration and Mining Geology, 1 (1): 39 ~ 62

Ilyin A V. 1998a. Rare – earth geochemistry of 'old' phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate [J]. Chemical Geology, 144: 243 ~ 256

Ilyin A V. 1998b. Rare – earth element geochemistry of the Mesozoic phosphorites of the East European Platform, with applications to some problems of phosphogenesis [J]. Geochem. Int., 36: 489 ~ 495

Jaireth S. 1988. Hydrothermal transport of platinum and gold in the unconformity – related uranium deposits: A preliminary thermodynamic investigation [C]. Bureau of Mineral Resources Record, 9: 27

Jaireth S. 1992. The calculated solubility of platinum and gold in oxygen – saturated fluids and the genesis of platinum – palladium and gold mineralization in the unconformity – related uranium deposits [J]. Mineral ium Deposita, 27: 42 ~ 54

Jiang S Y, Yang J H, Li F H. 2003. High continental weathering rate during early Cambrian: Evidence from Os isotopic composition of early Cambrian ocean [A]. Geophysical Research Abstracts, 5

Kao L S, Percor D R, Conveney R M Jr, et al.. 2001. A C/MoS_2 mixed – layer phase (MoSC) occurring in metalliferous black shales from Southern China, and new data on jordisite [J]. American Mineralogist, 86: 852 ~ 861

Kucha H, Prazybylowicz W, Lankosz M, et al.. 1993. EPMA micro – PIXE, synchrotron accumulations of Au and PGE in black shales and organic Matrix, Kupferschiefer, Poland [J]. Mineralogical Magazine, 57: 103 ~ 112

Largeau C, Derence S, Casadevall E, et al. 1990. Occurrence and origin of ultralaminar structure in amorphous kerogens of various source rocks and oil shales [J]. Organic Geochem., 16: 889 ~ 896

Lehmann B, Mao J W, Li S G, et al.. 2003. Re – Os dating of polymetallic Ni – Mo – PGE – Au Mineralization in Lower

Cambrian black shales of South China and its geological significance – a reply [J]. Economic Geology, 98 (3): 663 ~ 665

Lewan M D. 1986. Stable carbon isotope sofamorphaous kerogen from Phanerozoic sedimentary rocks [J]. Geochim et Cosmichim. Acta, 50: 1583 ~ 1591

Lott D A, Conveney R M Jr, Murowchick J B, et al.. 1999. Sedimentary exhalative nickel – molybdenum ores in South China [J]. Economic Geology, 94: 1051 ~ 1066

MaArthur J M, Walsh J N. 1984. Rare earth geochemistry of phosphorites. Chemical Geology, 47: 191 ~ 220

Mao J W, Lehmann B, Du A D, et al.. 2002. Re – Os dating of poly – metallic Ni – Mo – PGE – Au Mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance [J]. Economic Geology, 97: 1051 ~ 1061

Marchig V, Gundlach H, Moller P, et al.. 1982. Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments [J]. Marine Geology, 241 ~ 256

Mazumdar A, Banerjee D M, Schidlowski M, et al.. 1999. Rare – earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert – phosphorite assemblages from the Lower Tal formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India). Chemical Geology, 156: 275 ~ 297

McAuliffe C A, Murray S G. 1972. Metal complexes of sulphur – containing acids [J]. In Org. Chem. Acta Review, 6: 103 ~ 121

McDonough W F, Sun S – S. 1995. The composition of the earth [J]. Chemical Geology. 120 (3 – 4): 223 ~ 253

Mitkin V N, Galizky A A, Korda T M. 2000. Some observations on the determination of gold and the platinum – group elements in black shales [J]. Geostandards Newslatter – The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 2000, 24 (2): 227 ~ 240

Mountain B W, Wood S A. 1988. Chemical controls on the solubility transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach [J]. Economic Geology, 1988, 83: 492 ~ 510

Murowchick J B, Coveney R M Jr, Grauch R I, Eldridge C S and Shelton K L. 1994. Cyclic variation of sulfur isotope in Cambrian stratabound Ni – Mo – (PGE – Au) ores of Southern China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (7): 1813 ~ 1823

Murray R W. 1990. Rare earth element as indicators of different marined depositional environments in chert and shale [J]. Geology, 18: 268 ~ 271

Oakes C S, Bodnar R J, Simonson J M, et al.. 1990. The system NaCl – $CaCl_2$ – H_2O: I. The ice liquidus at 1 atm. total pressure [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 54: 603 ~ 610

Orberger B, Pasava J, Gallien J P, et al.. 2003. Se, As, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Tl, Re traces in biogenic and abiogenic sulfides from black shales (Selwyn Basin, Yukon Territories, Canada): a nuclear microprobe study [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 210: 441 ~ 448

Ourisson G, Alrecht P, Pomber M. 1982. Predictive microbial biochemistry – from molecular fossils to prokaryotic membranes [J]. Trends in Biology, Science, 236 ~ 239

Ourisson G, Alrecht P, Pomber M. 1984. The microbial origin of fossil fuels [J]. Science American, 251: 44 ~ 510

Pasava J. 1993. Anoxic sediments – an important environment for PGE – an overview [J]. Ore Geology Review, 8 (5): 425 ~ 445

Pasava J, Barnes S J, Vymazalová A. 2003. The use of mantle normalization and metal ratios in the identification of the sources of platinum – group elements in various metal – rich black shales [J]. Mineralium Deposita, 38 (6): 775 ~ 783

Pattoul L, Lorand J P, Gros M. 1996. Non – chondritic platinum group element ratios in the Earth's mantle [J]. Nature, 379: 712 ~ 715

Plyusnina L P, Kyzmina T V, Likhoidov G G, et al.. 2000. Experimental modeling of platinum sorption on organic matter [J]. Applied Geochemistry, 15: 777 ~ 784

Rodder E. 1984. Fluid inclusions. In: Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America [M]. Washington DC: Book Crafters Inc., 12: 644

Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. Chemical Geology, 175: 29 ~ 48

Simmons S F, Sawkins F J, Schulutter D J. 1987. Mantle – derived helium in two Peruvian hydrothermal ore deposits [J].

Nature, 329: 429 ~ 432

Simon C, Huang H, Penner – Hahn J E, et al.. 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold – bearing arsenian pyrite [J]. American Mineralogist, 84: 1071 ~ 1079

Steiner M, Wallis E, Erdmann B D, et al.. 2001. Submarine – hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils – insights into a Lower Cambrian facies and bio – evolution [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 169: 165 ~ 191

Stuart FM, Burnard P, Taylor R P, et al.. 1995. Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluid: He – Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W – Mo mineralisation, South Korea [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59: 4663 ~ 4673

Sun X M, Wang M, Xue T, et al.. 2004. He – Ar isotopic systematics of fluid inclusions in pyrites from PGE – polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, Southern China [J]. Acta Geologica Sinica, 78 (2): 471 ~ 475

Suzuki N. 1984. Characteristics of amorphous kerogens fractionated from terregenous sedimentary rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48: 243 ~ 250

Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 67: 70 ~ 78

Taylor S R, McLennan S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution [M]. Oxford: Blackwell Scientific Press, 1 ~ 312

Ten Haven H L, Leeum J W, Rullkotler J, et al.. 1987. Restricted untility of the pristance / phytane ratio as a palaeonviromental indicator [J]. Nature, 330: 641 ~ 643

Tissot B P, Welta D H. 1984. Petroleum formation and occurrence [M]. Spring. Berlin Herdelberg – New York, 131 ~ 160

Van Aarssen B G, Alexander R, Kagi R I. 2000. Higher plant biomarkers reflect paleo – vegetation changes during Jurassic times [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64: 1414 ~ 1424

Veljuchanova T K, Kosceeva I Y. 1988. The formation of precious metals complexes with fulvic acids in natural waters and geochemical significance of these processes [J]. Analytical Chemistry of noble metals. Nauka, Moscow, 112 ~ 146 (in Russian)

Veljuchanova T K, Kosceeva I Y. 1994. Concentration of noble metals in organic matter containing rocks [J]. Geochemistry, 6: 814 ~ 824 (in Russian)

Volkman J K, Maxwell J R. 1989. A cyclic isoprenoids as biological markers [M]. In: Biological Markers in the Sedimentary Record (R. B. Johns, Ed.) Elsevier, New York, 1042

Wagner P A. 1929. Occurrences of the platinum metals in South Africa [J]. Economic Geology. 21: 243 ~ 270

Wang M, Sun X M, Ma M Y. 2005. Genesis of PGE – polymetallic Deposits in Lower Cambrian Black Rock Series, Southern China: Evidence from Fluid Inclusion and Inert Gas Isotopic Studies [C]. Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge, Proceedings of the Eighth Biennial SGA Meeting. Ed. Mao J W, Bierlein F P., Springer, 1: 191 ~ 194

Wang M, Sun X M, Ma M Y. 2005. Rare earth elements (REE) compositions and genesis of Xinhua large – scale phosphorites deposit in Western Guizhou [J], China. Journal of Rare Earths, 23 (3): 323 ~ 330

Wang M, Sun X M, Ma M Y. 2005. Geochemistry of ore – forming fluids and its significances for metallogenesis of PGE – polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, Southern China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 24 (4): 297 ~ 305

Wang M, Sun X M, 2006. Role of Organic Matters in Formation of PGE – Polymetallic Deposits in the Lower Cambrian Black Rock Series Southern China [A]. Eos Trans. AGU. 87 (36). West Geophys. Meet. Suppl., Abstract V41A – 0190

Watson J S, Pearson V K, Gilmour I, et al.. 2003. Contamination by sesquiterpenoid derivatives in the Orgueil carbonaceous chondrite [J]. Organic Geochemistry, 34: 37 ~ 47

Wilde A R. 1988. On the origin of unconformity – related uranium deposits [D]. Unpublished Ph. D. thesis, Australia, Monash University, 293

Winckler G, Aeschbach – Hertig W, Kipfer R, et al.. 2001. Constraints on origin and evolution of Red Sea brines from helium and argon isotopes [J]. Earth Planet Sci. Let., 184: 671 ~ 683

Wood S A, Mountain B W, Pan P. 1992. The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold; recent experimental constraints and a re - evaluation of theoretical predictions [J]. Canada Mineral, 30: 955 ~ 982

Wood S A. 2002. The aqueous geochemistry of the platinum - group elements with application to ore deposits [J], in Cabri, L J, Ed, Geology, Geochemistry, Mineralogy, Metallurgy and Beneficiation of PGE: Canadian Institute of Mining and Metallurgy Special Paper, 54: 211 ~ 249

Xu H F. 2000. Investigation of invisible Au in Au bearing FeS_2 Microcrystal from carlin gold ore deposit, Nevada, USA: TEM study and geochemical modeling [J]. 高校地质学报, 6 (4): 137 ~ 144

Zhang Y G, Frantz D. 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl - KCl - $CaCl_2$ - H_2O using synthetic fluid inclusions [J]. Chemical Geology, 64: 335 ~ 350

Abstract

Geology, Geochemistry and Genesis of PGE – Polymetallic Deposits in the Black Rock Series, Southern China

Wang Min, Sun Xiaoming

[1]Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China,

[2]Department of Earth Sciences, Sun Yat – sen University, Guangzhou 510275, China

The widely distributed Lower Cambrian black rock series in Yangtze platform of South China are rich in Ni、Mo、V、Cu、U、Ba、REE and platinum group elements (PGE). Many Ni – Mo – PGE deposits or spots were discovered, which is a new type of black rock series hosted PGE deposit. The most representative deposits include Zhangjiajie in Hunan and Zunyi in Guizhou Provinces. The PGE polymetallic ores hosted in black rock series get more and more attentions since they were discovered as early as in the 1970's by the geologists, because they are not only the significant potential exploration and valuable economy targets for PGE, but also the records of the important anoxic and catastrophic events in geological history, including Sinian – Cambrian biological explosion. Nevertheless, genesis of the PGE – polymetallic deposits and the sources and the occurrences of PGE in the black rock series are still in dispute.

PGE – polymetallic ores and overlying (black shale) and underlying wall rocks (phosphorite) were analyzed by using modern analytical methods, and their petrochemistry, organic geochemistry, ore – forming fluid compositions, and occurrence and sources of PGE, Au, Ag were systematically studied. Besides, genesis and metallogenic model of the PGE polymetallic deposits were explored, and a new model called as "basinal hot brine deposition model" was proposed. The main conclusions and results in this work show as follows:

(1) PGE – polymetallic deposits hosted in the Lower Cambrian black rock series in South China are located in the basins, which are situated near the peri – continental sea, and are strictly controlled by faults and distributed in parallel with those faults. Weak magmatic activities were recognized in the studied area, including mafic – ultramafic rocks of Proterozoic Wulin period, granitoids of Sinian Xuefeng period and Kimberlite and meta – alkali – ultramafic rocks of Caledonia period.

The lithologic unites of these black rock series enriched in C and P from lower to upper generally include: the Sinian dolostone and paleoweathered horizon, the Cambrian black phosphate nodules bearing baritic rocks, the Cambrian black phosphorites, the Cambrian phosphate bearing black silicalite, the Cambrian Ni – Mo – PGE bearing black shale ore layers, the Cambrian polymetallic black shale layers and Cambrian black shale layers.

(2) The mineralization of PGE – polymetallic deposits can be divided into three stages: quartz – pyrite stage, pyrite stage and carbonate – polymetallic sulfide stage, with the later two

stages are main metallogenic stages. There are many kinds of sulfides in the ores, including jordisite, pyrite, millerite, chalcopyrite, gersdorffite and tetrahedrite etc., within which the pyrites with different crystal forms is the most important ore mineral. The crystal forms of the pyrites include cubic, pentagonal - dodecahedron, frambodial, ball, disseminated, stick and congregated structures. Co/Ni ratios of the pyrites indicate that most of them are of sedimentogenic and modified by the later stage hydrothermal fluid.

(3) Petrochemistry of the black rock series in South China indicates that hydrothermal fluid had played an important role in mineralization of the PGE - polymetallic deposits. The evidences include: ①In the Al_2O_3 - SiO_2 diagram of PGE - polymetallic ore and the country rock (black shale and phosphorites), most of the samples are projected in the fields of hydrothermal genesis; ②Average δEu of the black shale, PGE - polymetallic ores and phosphorites are 0.70, 0.93, 1.32 respectively, suggesting that hot and strong reductive hydrothermal fluid might have been involved in the mineralization; ③Concentration Clarke values of the elements enriched in black rock series, such as Mo, As, Sb, Pb, U, Ba, Cs, varied from $n \sim n \times 10^3$. Some indicating ratios, such as U/Th ≥ 1, Sr/Ba > 0.04, suggested that the sediments were typical hydrothermal sediments,, totally different from the normal sediments.

(4) Total organic carbon (TOC) concentration of the black rock series is up to 13.859%, which indicates that the organic matters might have played an important role in the mineralization. Soluble organic matters possess characteristics of high saturated hydrocarbon, non - hydrocarbon and lower arene; All n - alkanes in the organic matters had the same and concentrated carbon number range varying from C_{14} to C_{31}, former oddly peak, the highest main carbon number (C_{16} or C_{18}) and unremarkable the oddly and even predominance; Whether n - alkanes, isoprenoid or steranes, tricyclic terpane, hopane, cadalene, etc., all infer that sources of the organic matters in the black shale are the lower Cambrian algal, fungus and the planktons, the depositing environment was of reductive, and the hydrothermal fluid were involved in the sedimentary processes. Maturity index and the insoluble organic (Ⅳ type kerogen) content suggest that evolutionary degree of the organic matters is quite high. The evolutionary degree of organic matters is related to the buried depth and hydrothermal fluid mineralization, while a partly reversed organic maturity phenomena was recognized in the profile. The degree indicates that the PGE - polymetallic ores experienced strong hydrothermal fluid modification, and the phosphorites experienced the middle one and the black shale experienced the least one. Slightly varied $\delta^{13}C$ of the PGE - polymetallic ores and its country rock, ranging from -32.36‰ to -26.52‰, suggested that the sources of organic matters are identical and sediment in shallow water associated with high organic matter production. PGE, Au, Ag etc. were enriched in the remains of organic matters - kerogen inch by inch and condensation polymer as organic matters consumed during thermal degradation. The kerogen in the PGE - polymetallic ore condensed the most proportion of PGE, Au, etc.

(5) PGE compositions in PGE - polymetallic ores and their country rocks have characteristics of enriching in Os, Rh, Pt and Pd, and the primitive mantle normalized PGE distribution pattern is similar to "W". Average total PGE contents of the PGE - polymetallic ores in South China

were up to 212.76×10^{-9}, greatly higher than the corresponding values of the overlying black shale, underlying silicalite, phosphorites and carbonatites. The remarkable enriching PGE in the PGE – polymetallic ores are predominantly occurred in kerogen and pyrites, within which the average total PGE contents are up to 2556.51×10^{-9} and 776.89×10^{-9} respectively, which are 37.61 times and 11.43 times as the corresponding values of the ore, separately. The PGE were probably derived from extraterrestrial sources or the primitive mantle, but from water/rock interaction between the circulating ore – bearing hydrothermal fluid and seawater and the underlying mafic – ultramafic rocks of Proterozoic Wulin period. Besides, PGE in the PCE – polymetallic ore probably came from the chromites bearing layered intrusions with high IPGE (mainly Os) values. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) associated with the energy dispersive spectroscopy (EDS) analyses showed that the PGE and Au probably existed as invisible organic fractions combined with organic functional group, invisible inorganic state or lattice state and absorptive state in the kerogen, pyrites and other minerals.

(6) There exist two types of fluid inclusions in PGE – polymetallic deposits in the Lower Cambrian black rock series in Southern China. Type I are of $NaCl - H_2O$ system with a medium to low salinity, and their homogenization temperatures (Th) and salinities (w_{NaCl}) are 106.9 ~ 286.4℃ and 0.8% to 21.8% (eq), respectively. Type Ⅱ are of $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ system with a high – medium salinity, and their Th and salinities (w_{NaCl}) ranging from 120.1 to 269.6℃ and 11.4% to 31.4% (eq) separately. The fluid inclusions of type Ⅱ are first discovered in this kind of deposit. Fluid inclusions in PCE – polymetallic ores and carbonate – quartz stockworks in the underlay phosphorites may represent the ore – forming fluid of main metallogenetic stage. The peak value of T_h in those fluid inclusions is about 170℃, while their salinities (w_{NaCl}) possess bimodal distribution with two peak values of 27% ~ 31% (eq) and 4% ~ 6% (eq). On the contrary, fluid inclusions in the carbonate – quartz veins in the hanging wall may represent the ore forming fluid of the post – metallogenetic stage. The T_h and its peak value of salinities (w_{NaCl}) of the fluid are mostly from 130 to 170℃ and 12% ~ 14% (eq), respectively. $^3He/^4He$ ratios of main metallogenic stage fluid are range from 0.43×10^{-8} to $26.39\ 10^{-8}$ with R/R_a ratio between 0.003 to 0.189, and $^{40}Ar/^{36}Ar$ ratios varied from 258 to 287. Nobel gas isotopic compositions analyses and heating and cooling of the fluid inclusions suggested that the ore – forming fluid of main metallogenic stage was probably formed by mixing of basinal hot brine with $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ system and seawater with $NaCl - H_2O$ system.

(7) During the Late Proterozoic Era to the Early Cambrian Epoch, Caledonian miogeosynclines distributed along the south margin of Yangtze Craton accumulated very thick fine – grained clastic and lime sediments. The great pressure caused by the overlying sediments would expel the basinal hot brine to migrate laterally along strata. The basinal hot brine absorbed ore – forming elements (such as Ni, Mo, V, PGE) from the around rocks and transformed to be ore – bearing hydrothermal fluid with $CaCl_2 - NaCl - H_2O$ system and medium – high salinity, within which PGE^{3+} may be migrated as inorganic or organic complexes, then ascended along faults and mixed with sea water of $NaCl - H_2O$ system. Mixing changed physics and chemistry conditions of the

ore – forming fluid and finally deposited PGE – polymetallic ores in the black rock series during the Early Cambrian Epoch (541.3 ± 16Ma). The nearly vertical stockworks underlying the ore layers, which usually filled with carbonate and quartz, probably represented remains of ascending channel – way of the basinal hot brines. The carbonate – quartz veins hanging in the wall locally overlying the ore are influenced by post – construction after depositing the PGE polymetallic ores.

In generally, the genesis and metallogenic model of the PGE – polymetallic ores is proposed as "basinal hot brine deposition model", the mineralization include magmatic activities, syn – sedimentary processes, hydrothermal fluid circulation, biomineralization, as well as weathering superposed in the later period.

Key words: Lower Cambrian strata in South China, Black rock series, PGE – polymetallic ores, Ore – forming fluid, Organic geochemistry, Occurrence of PGE and Au

图版说明及图版

图版Ⅰ

1. 磷块岩中的纵向分布碳酸盐－石英脉。摄于张家界大坪矿坑口。

2. 黑色页岩中横向分布的碳酸盐－石英脉。摄于遵义大元钼镍矿黄家湾矿区坑道剖面。

3. 矿层中纹层状分布的黄铁矿。样品号：200216。

4. 矿层中透镜状分布的黄铁矿。样品号：200240。

5. 微细石英脉穿切泥晶磷灰石。反射光，样品号：200240。

6. 条带状含磷白云岩和条带状白云质生物屑磷块岩交替沉积。摄于贵州省织金县桂果镇新华乡戈仲武村下寨武统戈仲武组磷矿剖面。

7. 矿石中内碎屑结构。反射光，样品号：200245。

8. 矿石黄铁矿中压碎结构。反射光，样品号：200249。

图版Ⅱ

1. 黄铁矿的双层结构。反射光，样品号：200201。

2. 黄铁矿的双层结构。反射光，样品号：200201。

3. 黄铁矿的双层及多层结构。反射光，样品号：200216。

4. Ⅲ阶段黄铁矿穿切Ⅰ、Ⅱ阶段黄铁矿。反射光，样品号：200216。

5. Ⅰ阶段草莓集合体状黄铁矿。反射光，样品号：200240。

6. Ⅱ阶段脉状黄铁矿。反射光，样品号：200216。

图版Ⅱ中矿物代号：Q－石英；O－有机质；Py－黄铁矿；Cp－黄铜矿；Ge－辉砷镍矿；Mi－针镍矿。

图版Ⅲ

1. Ⅱ阶段五角十二面体自形晶黄铁矿。反射光，样品号：200240。

2. Ⅱ阶段的竹节状和球体黄铁矿。反射光，样品号：200240。

3. 竹节状、球体黄铁矿。扫描电镜背散射照片，样品号：200201。

4. Ⅱ阶段的聚晶颗粒。扫描电镜背散射照片，样品号：200216。

5. Ⅲ阶段的他形黄铁矿、辉砷镍矿、黄铁矿。扫描电镜背散射照片，样品号：200201。

6. Ⅲ阶段的他形针镍矿、黄铁矿。扫描电镜背散射照片，样品号：200201。

图版Ⅲ中矿物代号同图版Ⅱ。

图版Ⅳ

1. 鲕状泥晶磷灰石。单偏光（-），样品号：200213。
2. 条状泥晶磷灰石。单偏光（-），样品号：200231。
3. 形态各异磷灰石。单偏光（-），样品号：200232。
4. 形态各异磷灰石。正交偏光（+），样品号：200232。
5. 磷块岩的薄皮鲕结构。正交偏光（+），样品号：200251。
6. 磷块岩的残余结构。正交偏光（+），样品号：200243。

图版Ⅴ

1~8. 均为矿石中干酪根的丝状体高分辨率透射电镜（HRTEM）显微组分。放大倍数由小到大排列，样品号：200216。

9. 铂多金属矿石干酪根中发现的 Mo-S-C 矿物 HRTEM 显微照片。样品号：200216。

图版Ⅴ均在美国新墨西哥大学的透射电镜实验室的 HRTEM 下拍摄。

图版Ⅵ

1. 铂多金属矿层石英中的流体包裹体。单偏光，样品号：200227。
2. 铂多金属矿层石英中的流体包裹体。单偏光，样品号：200216。
3. 铂多金属矿层碳酸盐中流体包裹体。单偏光，样品号：200240。
4. 碳酸盐岩石英脉中流体包裹体。单偏光，样品号：200225。
5.（磷块岩碳酸盐-石英网脉中）液相和气液二相流体包裹体共生。单偏光，样品号：200242。
6.（矿石石英颗粒中）Ⅰ型和Ⅱ型包裹体毗邻。单偏光，样品号：200216。

图版 I


脉体
脉体
磷块岩
1


2

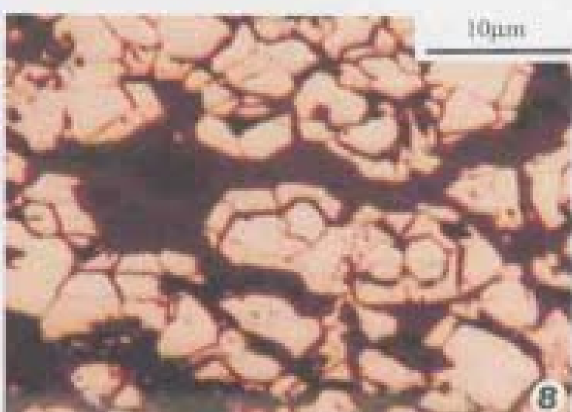

BIC
WHITEBOARD
MARKER
3


WHITEBOARD
4

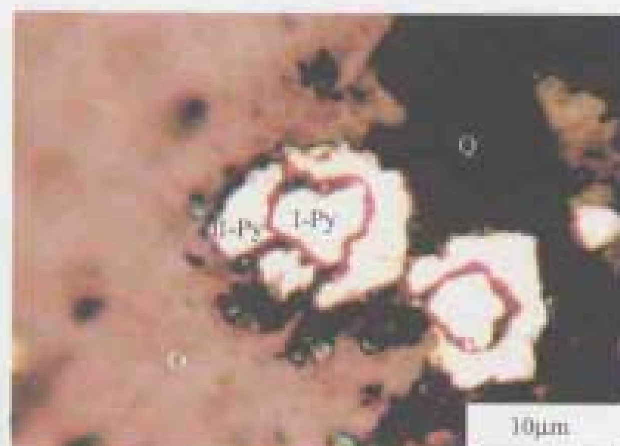

100μm
5


条带状含磷
白云岩
条带状白云质
生物屑磷块岩
6

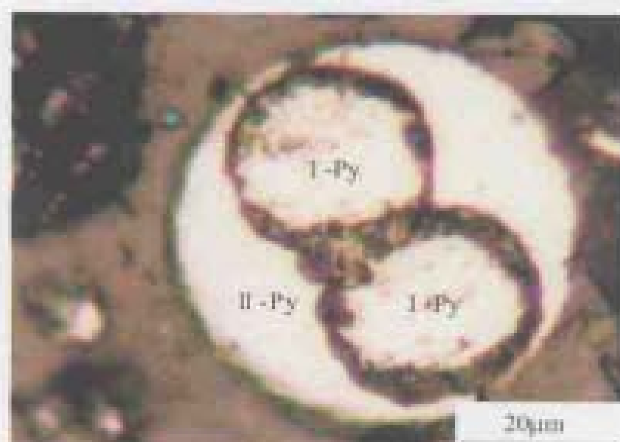

20μm
7


10μm
8

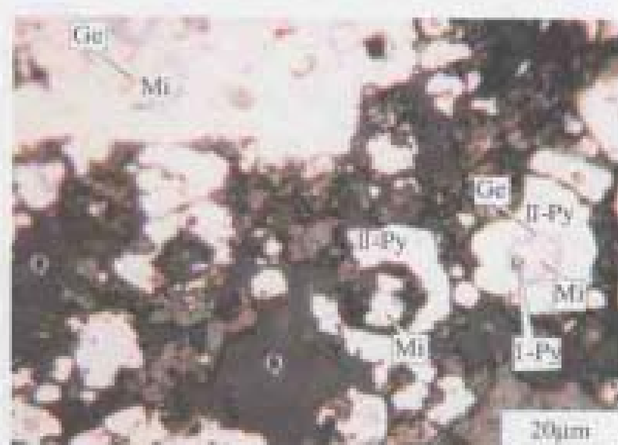
图版 II


Q
I-Py
I-Py
Q
10μm

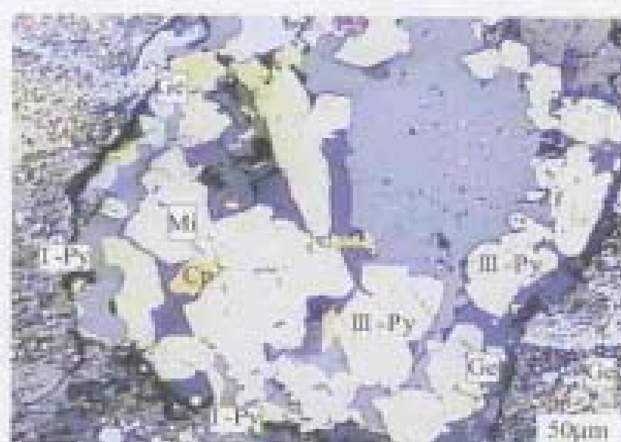
1


I-Py
II -Py
I-Py
20μm

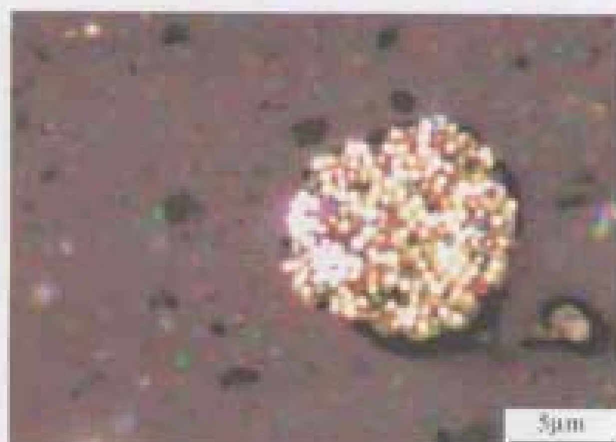
2


Ge
Mi
Ge
II-Py
II-Py
Q
Mi
Mi
I-Py
Q
20μm

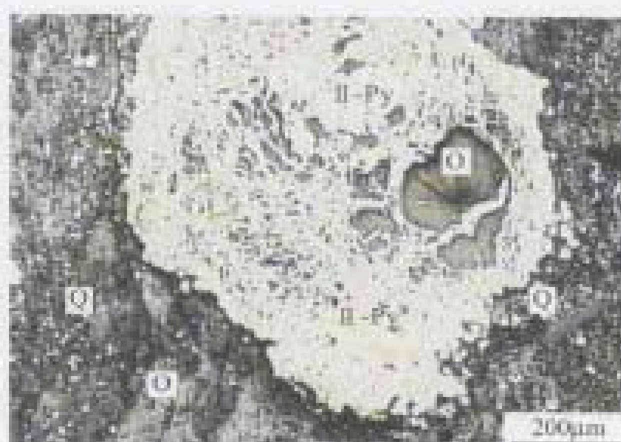
3


Mi
I-Py
Cp
III -Py
III -Py
Ge
I-Py
50μm

4

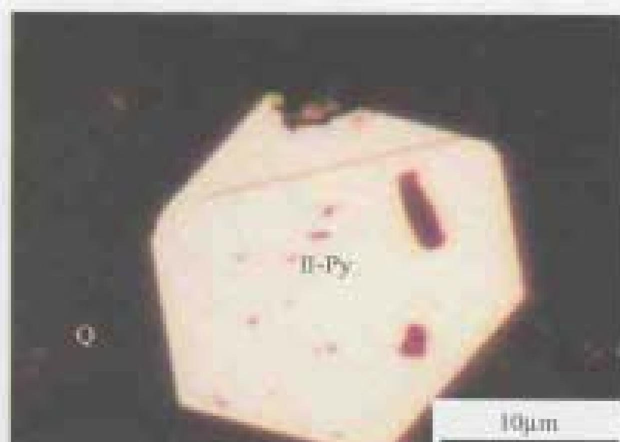

5μm

5


II-Py
Q
Q
II -Py
Q
Q
200μm

6

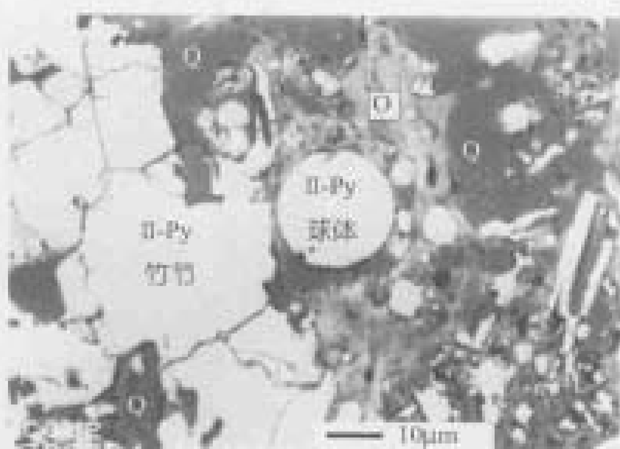
图版 III



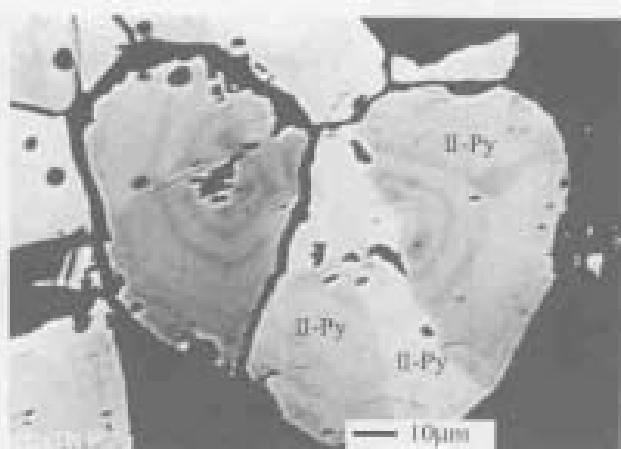
1



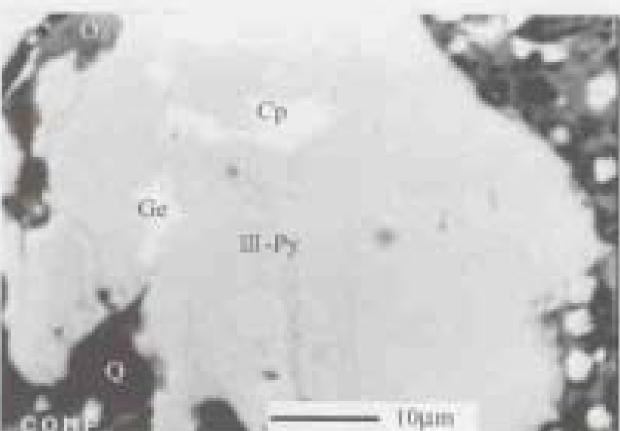
2



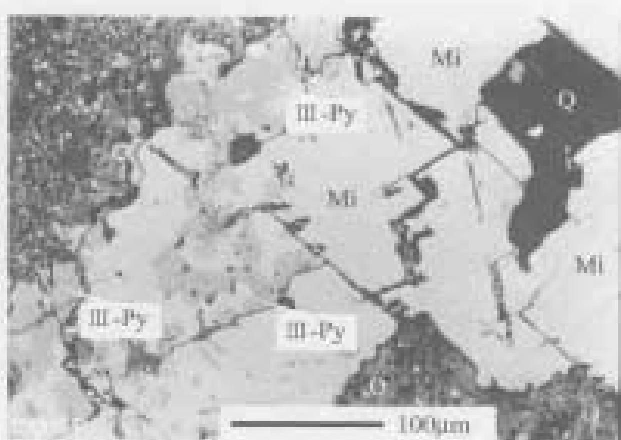
3



4



5



6

图版Ⅳ



1



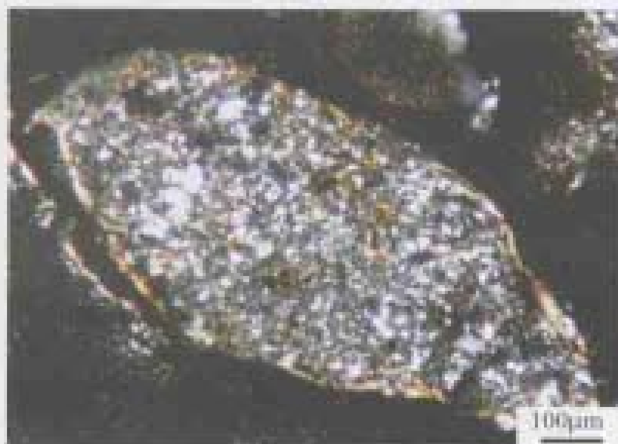
2



3



4



5



6

图版 V



1



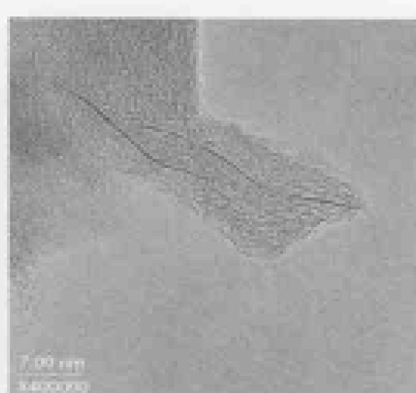
2



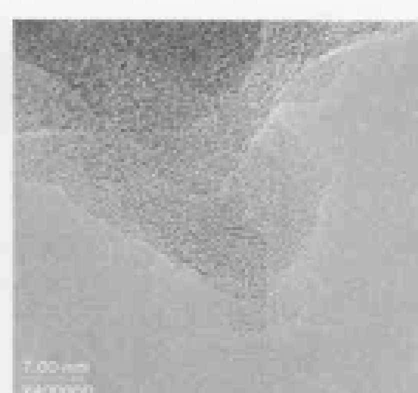
3



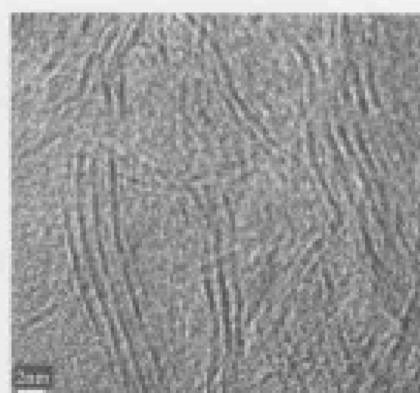
4



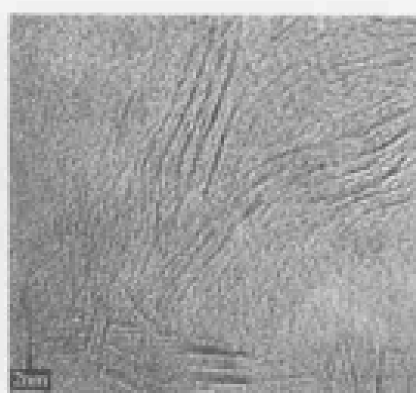
5



6



7



8



9

图版 VI



1



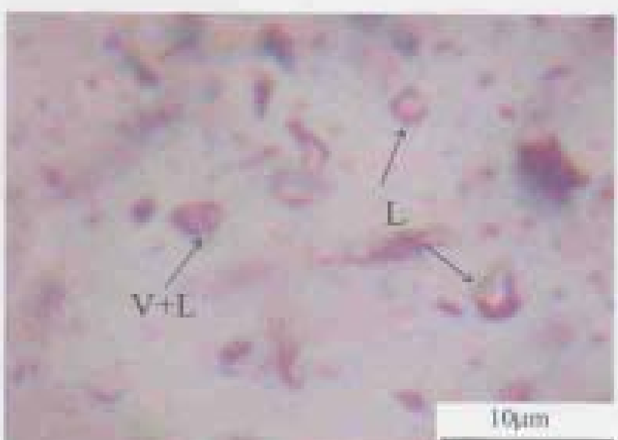
2



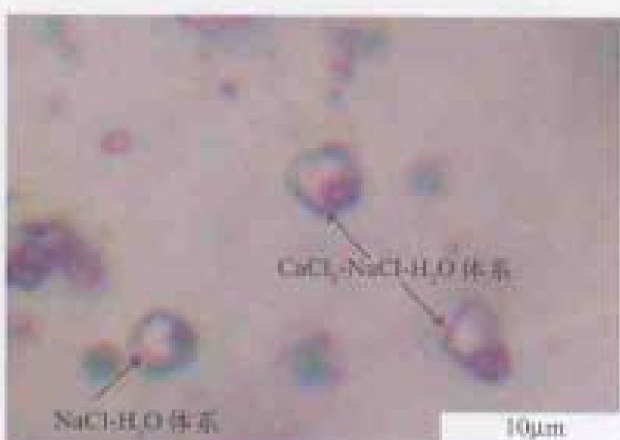
3



4



5



6